

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA BEJAIA
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires

Mémoire

Présenté par : M^{lle} TAHIRI Nacira
En vue de l'obtention du Diplôme de magister
en Biologie
Option : Sciences Alimentaires

Thème

*Etude de l'évolution de l'activité antioxydante
du fenouil au cours de la conservation*

Devant le jury :

Président :	Mme BENABDESLAM F.	M. Conférences (UAMB)
Rapporteur :	Melle LOUAILECHE H.	Professeur (UAMB)
Examineurs :	Mme ZEBBOUDJ A	M. Conférences (UAMB)
	Mr KECHA M	M. Conférences (UAMB).

Année universitaire : 2007/2008

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est agréable de remercier tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé ;

Je remercie en premier lieu madame le professeur LOUAILECHE H. pour avoir accepté d'être ma directrice de mémoire, pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et encouragements. Je la remercie aussi en tant que mon enseignante de la graduation et de la poste graduation, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Mme BENABDESSELAM F, Maitre de conférences, à la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université de Bejaia, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi aux docteurs ZEBBOUDJ A. et KECHA M. pour avoir accepté de donner de leur temps pour évaluer ce travail.

Je tien a remercier Mr CHIBAN A. de m'avoir aidé à identifier les variétés de fenouil utilisées dans cette étude.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire de biochimie alimentaire en particulier Mr BACHIR BEY M.

Je suis particulièrement reconnaissante à Mme et Mr ATMANI et à toute l'équipe du laboratoire de biochimie appliquée, pour leur aide et leurs nombreux conseils.

Un grand merci à mon père et ma mère. Je les remercie pour tout. Pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée, pour leurs présence permanente et leur disponibilité sans faille durant tout mon cursus du primaire à l'université.

Dédicaces

A la mémoire de mes grands parents et de ma tante

A ma grand-mère

A mon père et ma mère

A mon mari

A mes frères et sœurs

A mes beaux parents

A mes neveux et nièces

A mes belles sœurs

A mes beaux frères

A mes amies et amis

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I	Composition du fenouil	5
II	Composition du fenouil en vitamines	5
III	Composition du fenouil en minéraux	6
IV	Caractéristiques morphologiques des variétés étudiées.	24

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Forme d'un bulbe de fenouil.	3
2	Structure de quelques coumarines.	8
3	Structure de quelques acides phénoliques rencontrés dans le fenouil.	8
4	Structure de base des flavonoïdes.	9
5	Exemples de flavonoïdes aglycones rencontrés dans le fenouil.	10
6	Structure de l'eriodictyol-7- <i>O</i> -rutinoside.	10
7	Structure de l'isorhamnetine-3- <i>O</i> -glucuronide et de la quercetine-3- <i>O</i> -glucuronide (miquelianine).	11
8	Structure du 6,8- <i>C</i> -dihexosylapigenine.	11
9	Les groupements fonctionnels des flavonoïdes intervenant dans leur activité anti-radicalaire.	12
10	chélation des métaux de transition par les flavonoïdes.	13
11	Métabolisme de la quercétine dans le corps humain.	14
12	Structure du β carotène.	15
13	Neutralisation du radical peroxy par un caroténoïde.	16
14	structure de l'acide ascorbique.	17
15	Oxydation de l'acide L- ascorbique.	18
16	Rôle de l'acide ascorbique dans quelques réactions biochimiques.	18

Suite :

Figure	Titre	Page
17	Régénération des tocophérols via l'action de l'acide ascorbique.	19
18	Chélation de métaux de transition par l'acide ascorbique.	19
19	Structure des chlorophylles <i>a</i> et <i>b</i> .	20
20	Voie de digestion et d'absorption des chlorophylles.	22
21	Morphologie des variétés de fenouil étudiées.	23
22	Teneur en acide ascorbique des variétés de fenouil.	29
23	Evolution de la teneur en acide ascorbique au cours de la conservation à 4°C.	30
24	Teneur en caroténoïdes des variétés de fenouil.	31
25	Evolution de la teneur de caroténoïdes des variétés de fenouil à 4°C.	32
26	Teneur en chlorophylles <i>a</i> et <i>b</i> des variétés de fenouil.	33
27	Evolution de la teneur en chlorophylles <i>a</i> et <i>b</i> des variétés de fenouil conservées à 4 °C.	34
28	Teneur en composés phénoliques des variétés de fenouil.	36
29	Evolution de la teneur en polyphénols dans les extraits aqueux et les extraits méthanoliques des variétés de fenouil conservées à 4 °C.	37
30	Teneur en flavonoïdes des variétés de fenouil.	38
31	Evolution de la teneur en flavonoïdes dans les extraits aqueux et les extraits méthanoliques des variétés de fenouil conservées à 4 °C.	40

Suite :

Figure	Titre	Page
32	Activité antiradicalaire des variétés de fenouil.	41
33	Evolution de l'activité antiradicalaire des extraits aqueux et des extraits méthanoliques des variétés de fenouil conservées à 4°C.	43
34	Pouvoir réducteur des variétés de fenouil.	44
35	Evolution du pouvoir réducteur des extraits aqueux et des extraits méthanoliques des variétés de fenouil conservées à 4°C.	46
36	Corrélation entre la teneur en composés phénoliques et le pouvoir réducteur des extraits aqueux et des extraits méthanoliques	47
37	Corrélation entre la teneur en composés phénoliques et l'activité antiradicalaire des extraits aqueux et des extraits méthanoliques.	47
38	Corrélation entre la teneur en flavonoïdes et le pouvoir réducteur des extraits aqueux et des extraits méthanoliques.	48
39	Corrélation entre la teneur en flavonoïdes et l'activité antiradicalaire des extraits aqueux et des extraits méthanoliques.	48
40	Corrélation entre le pouvoir réducteur et l'activité antiradicalaire des extraits aqueux et des extraits méthanoliques.	50

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Revue bibliographique

I. Classification et description du fenouil	3
II. Utilisations du fenouil	4
III. Composition et valeur nutritive du fenouil	4
IV. Antioxydants du fenouil	6
IV.1. Les composés phénoliques	6
1.1. Les acides phénoliques et leurs dérivés	7
1.2. Les flavonoïdes	9
a. Les flavonoïdes aglycones	9
b. Les flavonoïdes glycosylés	10
1.3. Propriétés antioxydantes	11
a. Chélation des métaux	13
b. Neutralisation des radicaux libres	13
c. Inhibition d'enzymes	13
1.4. Digestion et absorption	14
IV.2. Les caroténoïdes	15
2.1. Propriétés antioxydantes	15
a. Piégeage de l'oxygène singulet.....	16
b. Neutralisation des radicaux libres.....	16
2.2. Digestion et absorption	17
IV.3. L'acide ascorbique.....	17
3.1. Propriétés antioxydantes	18
a. Piégeage de radicaux libres.....	18
b. Chélation de métaux de transitions.....	19
3.2. Digestion et absorption	19
IV.4. Les chlorophylles.....	20
4.1. Propriétés antioxydantes	21
4.2. Digestion et absorption	21

Matériel et méthodes

I. Echantillonnage	23
II. Dosages des antioxydants	25
II.1. L'acide ascorbique	25
II.2. Les caroténoïdes	25
II.3. Les chlorophylles	25
II.4. Les composés phénoliques	26
II.4.1. Préparation des extraits	26
II.4.2. Dosage	26
II.4.2.1. Les composés phénoliques totaux	26
II.4.2.2. Les flavonoïdes	27
III. Détermination de l'activité antioxydante	27
III.1. Activité antiradicalaire	27
III.2. Pouvoir réducteur	27
IV. Effet de la conservation	28
V. Analyses statistiques	28

Résultats et discussion

I. Dosage des antioxydants	29
I.1. L'acide ascorbique	29
I.2. Les caroténoïdes	31
I.3. Les chlorophylles	33
I.4. Les composés phénoliques	35
I.5. Les flavonoïdes	38
II. Mesure de l'activité anti-oxydante	41
II.1. Activité antiradicalaire	41
II.2. Pouvoir réducteur	42
Conclusion	51
Références bibliographiques	53
Annexes.	

Introduction

L'organisme produit quotidiennement des radicaux libres, composés très réactifs comportant un électron célibataire sur la dernière orbitale, ce qui leur confère une grande réactivité, ils sont considérés comme potentiellement toxiques car ils ont la capacité d'endommager différents composants cellulaires, tels que les lipides, les protéines et l'ADN, conduisant à la mort cellulaire (Halliwell, 2006).

Afin de les maintenir à des concentrations physiologiques, l'organisme a développé un système antioxydant. Cependant, dans certains cas, les capacités de ce système sont dépassées par la production incontrôlée de radicaux libres (Finkel, 2003), causant diverses pathologies comme les maladies cardio-vasculaires, neuro-dégénératives, cancer,...(Halliwell et Gutteridge, 1990 ; Gutteridge, 1993).

L'alimentation peut largement influencer l'action néfaste des radicaux libres sur l'organisme (Craig, 1996). La présence d'antioxydants naturels dans les fruits et légumes a suscité l'intérêt des chercheurs; plusieurs études se sont intéressées à la composition en polyphénols, caroténoïdes et certaines vitamines et à leur activité antioxydante (Halliwell, 2007).

Vu la surproduction des légumes et le nouveau mode de vie des populations, la réfrigération est devenue une étape presque systématique avant leur consommation. Les légumes évoluent différemment au cours de leur réfrigération (Lorentzen, 1978). La teneur en antioxydants d'un légume peut augmenter ou diminuer et son activité antioxydante peut être influencée positivement ou négativement au cours de ce processus (Lindley, 1998).

Le fenouil (*Foeniculum vulgare*), est une plante méditerranéenne connue depuis l'antiquité, consommée comme légume cuit ou à l'état cru, durant une longue période de l'année ; ses utilisations thérapeutiques sont attribuées en grande partie à son huile

essentielle, dont la composition et les effets thérapeutiques ont fait l'objet de plusieurs études (Guillén et Manzanos, 1996 ; Choi et Hwang, 2004).

Cependant peu de travaux se sont intéressés à la composition en antioxydants du fenouil, à leur évolution au cours de la réfrigération et des conséquences de ce mode de conservation sur son activité antioxydante.

Le but de notre étude est de comparer la teneur en antioxydants (acide ascorbique, composés phénoliques, flavonoïdes, caroténoïdes et chlorophylles) de quatre variétés de fenouil (doux de Florence, Rudy, Latina et le fenouil des champs), et d'évaluer leur activité antioxydante (activité antiradicalaire et pouvoir réducteur) au cours de la conservation.

I. Classification et description du fenouil

Le fenouil est une plante méditerranéenne, connue depuis l'antiquité. Il est appelé communément "Besbes" par les populations locales. Les romains nommaient la plante *Foeniculum*, du latin *foenum* et qui signifie « foin » ; en Anglais, le nom donné au fenouil est sweet cumin ou fennel.

Le fenouil appartient au sous-règne des Viridiaeplantae, embranchement des Spermaphytes, sous-embranchement des Angiospermes, classe des Dicotyledones, Ordre des Apiales, famille des Apiaceae, genre *Foeniculum* et à l'espèce *Foeniculum Vulgare* (Crété , 1965 ; Gaussen *et al.*, 1982). Il existe deux sous-espèces, *Vulgare et Piperitum*. La sous-espèce *Vulgare* se divise en plusieurs variétés : Azoricurm, Vulgare (fenouil des champs), Bronze (Muckensturm *et al.*, 1997), Doux de Florence, Latina, Rudy,...

Le fenouil est une plante aromatique, herbacée bisannuelle ou vivace, hermaphrodite, parcourue par des canaux sécréteurs contenant un mélange d'essence et de résine à l'odeur d'anis (Tirilly et Bourgeois, 1999).

La tige est dressée, rigide et robuste, finement striée, brillante, rameuse dans le haut, devenant creuse avec l'âge, s'imbrique à la base pour former la pomme consommable ou le bulbe (figure1). Les feuilles sont alternes, pétiolées et à lanières filiformes et acuminées (Heller, 1969).

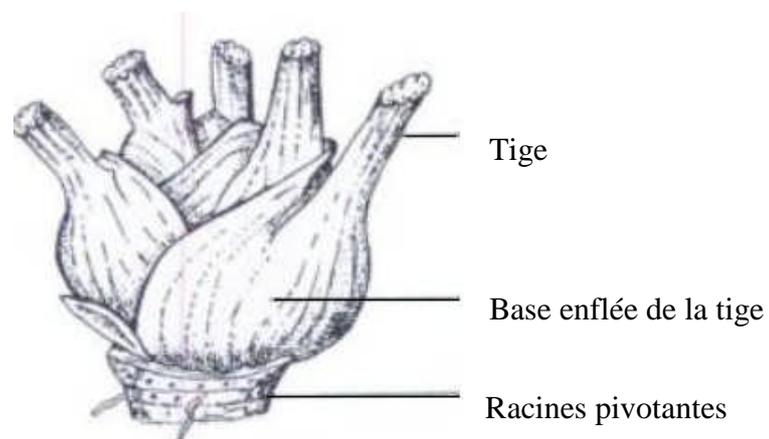


Figure 1: Forme d'un bulbe de fenouil (Hickey et King, 1997).

Les inflorescences sont sous forme d'une ombelle de 15 cm de diamètre, comportant 15 à 20 fleurs, longuement pédonculée, sans sépale, à pétales entiers au nombre de 5, à corolle jaune, large de 2 à 3 mm (Spichiger *et al.*, 2002).

Les fruits sont des diakènes ovoïdes, bruns ou jaune bruns et long d'environ 3 à 6 mm. Les racines sont grosses, fusiformes et presque toujours bifides (Parsons et Cuthbertson, 2001).

II. Utilisations du fenouil

Le fenouil a connu des utilisations ancestrales. Il est utilisé pour son action anti-inflammatoire, pour activer la sécrétion du lait chez les nourrices, réguler le cycle menstruel et pour faciliter la digestion (Choi et Hwang, 2004 ; Namavar Jahromi *et al.*, 2003). Les chinois et les hindous l'utilisent aussi pour neutraliser les morsures de serpents et de scorpions (Javidnia *et al.*, 2003).

Les bulbes de fenouil sont consommés comme légume crus ou après cuisson. Ses fruits ont une odeur anisée ; ils sont utilisés comme condiment en boulangerie et confiserie (Teuscher *et al.*, 2005). La variété *vulgare* (fenouil amer) qui laisse un après goût amer très riche en huiles essentielles est cultivée pour la production du trans- anthole, un composé très aromatique utilisé en biscuiterie, confiserie et dans l'industrie des boissons (Guillén et Manzanos, 1996 ; Zeller et Rychlik, 2006).

Plusieurs études ont prouvé l'efficacité des extraits de fenouil en thérapeutique ; il a connu de larges utilisations comme diurétique (Forster *et al.*, 1980), antipyrétique (Tanira *et al.*, 1996) et analgésique (Choi et Hwang, 2004). Les feuilles et les fruits sont principalement utilisés pour les nombreuses vertus de leurs huiles essentielles qui ont montré des activités antioxydante, antimicrobienne (Ruberto *et al.*, 2000), hépatoprotective (Ozbek *et al.*, 2003) et anti-hirsutisme (Javidnia *et al.*, 2003).

III. Composition et valeur nutritive

Le fenouil se caractérise par une teneur en glucides modérément élevée pour un légume frais, il est également riche en fibres (tableau I), en vitamines (tableau II) et minéraux (tableau III), ce qui lui confère une valeur nutritive importante et un intérêt particulier dans notre régime alimentaire.

Tableau I: Composition du fenouil en g /100 g de matière comestible (Souci *et al.*, 1994).

Composant	Moyenne
Eau	86
Protéines	2,43
Lipides	0,30
Glucides	2,84
Glucose	1,26
Fructose	1,06
Sucrose	0,517
Fibres	4,19

Tableau II: Composition du fenouil en vitamines (μg /100g de matière comestible) (Souci *et al.*, 1994).

Composant	Moyenne
Equivalent rétinol	$78,33 \times 10^3$
Caroténoïdes	4,70
β -Carotène	4,70
Vitamine K	240
Vitamine B1 (thiamine)	230
Vitamine B2 (riboflavine)	110
Vitamine B3 (nicotinamide)	200
Vitamine B5 (acide pantothénique)	250
Vitamine B6 (pyridoxine)	100
Vitamine B8 (biotine)	2,5
Vitamine B9 (acide folique)	100
Vitamine C (acide ascorbique)	$9,3 \times 10^4$

Tableau III: Composition du fenouil en minéraux (mg /100g de matière comestible) (Souci *et al.*, 1994).

Composant	Moyenne
Sodium	86
Potassium	494
Magnésium	49
Calcium	109
Fer	2,70
Cuivre	0,0585
Zinc	0,250
Phosphore	51
Nitrate	127

IV. Les antioxydants du fenouil

IV.1. Les composés phénoliques

Les polyphénols constituent le groupe de métabolites secondaires, le plus large et le plus répandu du règne végétal et font partie intégrante de l'alimentation humaine et animale (Shahidi et Naczki, 2004). Plus de 8000 structures phénoliques, allant de molécules phénoliques simples de bas poids moléculaire tels que les acides phénoliques à des composés hautement polymérisés comme les tannins ont été identifiés (Baharun, 1997 ; Guinard, 1996). Ils peuvent être conjugués, avec un ou plusieurs résidu(s) glucidique(s), ou être liés à d'autres composés chimiques tels que des acides carboxyliques, des amines, des lipides ou avec d'autres phénols (Robards *et al.*, 1999)

Cette définition purement chimique des composés phénoliques peut inclure d'autres métabolites secondaires tels que les alcaloïdes et les huiles essentielles. Il est, donc, nécessaire de faire intervenir le critère biosynthétique pour mieux cerner les limites de ce groupe de composés (Bruneton, 1999). Les polyphénols sont synthétisés à partir de deux voies:

- Celle de l'acide shikimique, qui conduit après transamination et désamination aux acides cinnamiques, procureurs de la majorité des acides phénoliques (Croteau *et al.*, 2002).

- Celle issue de l'acétate, qui conduit à des poly β -coesters (polyacétates) de longueur variable menant par cyclisation à des composés polycycliques tels que les dihydroxy-1,8 anthraquinones ou les naphthoquinones (Richter, 1993).

De plus, la diversité structurale des composés polyphénoliques, due à cette double origine biosynthétique est encore accrue par la possibilité d'une participation simultanée des deux voies dans l'élaboration de composés d'origine mixte : les flavonoïdes (Bruneton, 1999).

Le fenouil est une bonne source alimentaire de composés phénoliques ; il est riche en acides phénoliques et en flavonoïdes (Harborne et Saleh, 1971 ; Parejo *et al.*, 2004).

1.1. Les acides phénoliques et leurs dérivés

Cette classe de composés englobe les dérivés hydroxybenzoïques et les dérivés d'acides hydroxycinnamiques.

Les acides hydroxybenzoïques sont des dérivés de l'acide benzoïque avec la structure de base C6-C1. Ces composés peuvent provenir directement de l'acide 3-déshydroshikimique (cas de l'acide gallique) ou de l'acide chorismique (cas de l'acide salicylique) ; ils résultent, en général, de la dégradation de la chaîne latérale des acides cinnamiques (Bruneton, 1999).

Les dérivés d'acides hydroxycinnamiques représentent une classe très importante dont la structure de base est le motif C6-C3. Ils sont impliqués dans les processus de lignification, division cellulaire, signalisation ou dans les propriétés physico-chimiques des parois cellulaires végétales (Guinard, 1996).

Les coumarines sont des composés phénoliques cyclisés qui dérivent essentiellement des acides *t*-cinnamique et *p*-coumarique (figure 2) (Ribereau-Gayon, 1968). Dans la cellule végétale, les coumarines sont principalement présentes sous forme glycosylée (Bruneton, 1999). Certaines d'entre elles telles que les furanocoumarines sont induites par des stress biotiques et abiotiques et possèdent une activité antimicrobienne (Wong et Kitts, 2006).

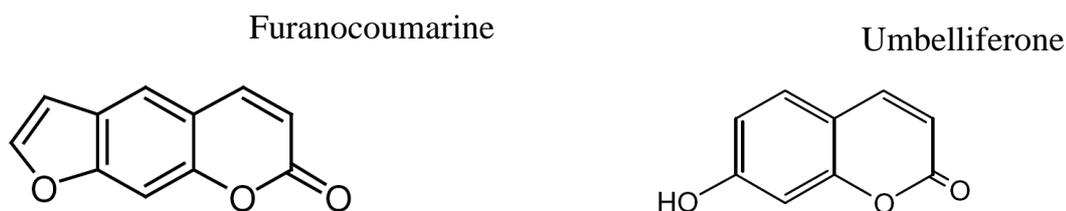
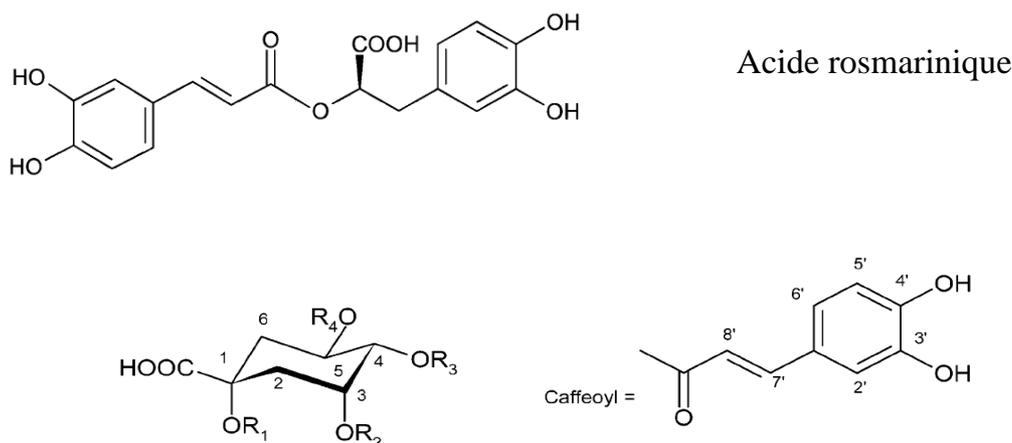


Figure 2: Structure de quelques coumarines (Brown *et al.*, 1964)

Parejo *et al.* (2004) ont identifié, l'acide p- hydroxybenzoïque-O-glucoside, l'acide rosmarinique, les dérivés de l'acide hydroxycinnamoylquinique, les dérivés de l'acide feruloylquinique et les dérivés de l'acide dicaféylquinique (figure 3), ces derniers sont les plus abondants dans le fenouil, avec 61,4 - 232,5 mg/100g d'acide chlorogénique et 110,5 - 377,8 mg/100g d'acide 1,4- dicaféylquinique (Krížman *et al.*, 2007).



Acide 3-caféylquinique (acide neochlorogénique)	R1=R3=R4=H , R2= caféyl
Acide 5-caféylquinique (acide chlorogénique)	R1=R2=R3=H , R4= caféyl
Acide 4-caféylquinique (acide cryptochlorogénique)	R1=R2=R4=H, R3= caféyl
Acide 1,5-dicaféylquinique	R3=R4=H , R1=R4= caféyl.

Figure 3: Structure de quelques acides phénoliques rencontrés dans le fenouil (Pietta et Simonetti, 1999 ; Matsuno *et al.*, 2002)

1.2. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes, plus de 4000 structures, possèdent le même élément de base, à savoir, l'enchaînement 2-phénylchromane (figure 4) (Richter, 1993).

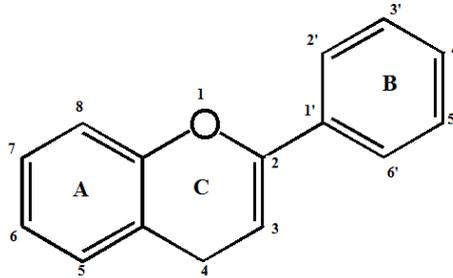


Figure 4: Structure de base des flavonoïdes (Gamet-Payraastre *et al.*, 1999)

Les flavonoïdes sont hydroxylés en position 3, 5, 3',4' et/ou 5', et fréquemment un ou plusieurs de ces groupes sont méthylés, acétylés ou sulphatés (Havsteen, 2002). Les flavonoïdes se lient généralement au rhamnose, glucose, galactose et arabinose (Soobrattee *et al.*, 2005) ; ils sont présents sous forme O- ou C- glycosides (Harborne et Williams, 2000), et peuvent être regroupés en différentes classes selon le degré d'oxydation du noyau pyranique central (Rijke *et al.*, 2006). Ils sont responsables de la coloration des fleurs, des fruits et des feuilles, jouent parfois un rôle de signalisation modulant les interactions symbiotiques entre les plantes et les microorganismes (Croteau *et al.*, 2002) ; ils sont également susceptibles d'assurer une protection contre les radiations UV, les attaques d'insectes et de microorganismes (Pietta, 2000; Onyilagha et Grotewold, 2004). Selon la présence ou non de glucide, les flavonoïdes peuvent être regroupés en deux types :

a. Les flavonoïdes aglycones

Cette classe est représentée par l'acacétine et le kaempférol (figure 5), la naringenine et l'isorhamnetine. *In vitro*, les flavonoïdes aglycones ont une activité anti-oxydante meilleure que celle de leurs correspondants glycosylés alors que *in vivo*, il n'y aurait pas de différence du fait que le glucide soit éliminé durant la digestion (Parejo *et al.*, 2004).

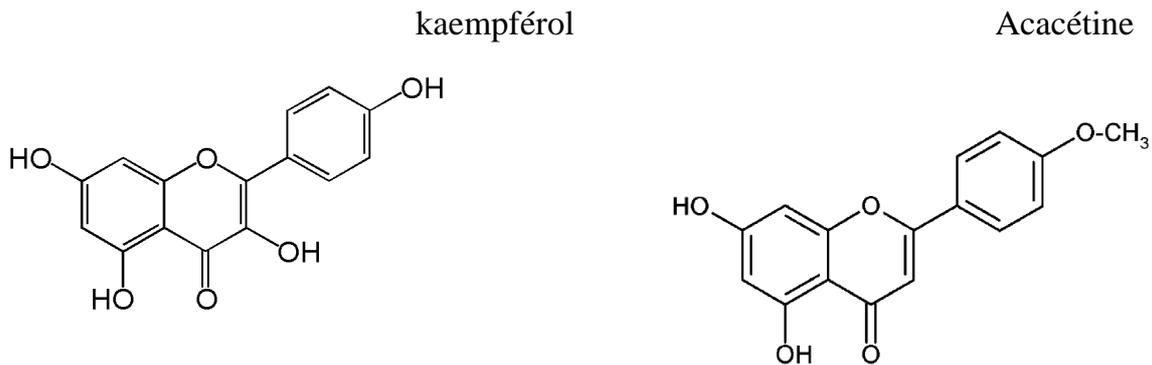


Figure 5 : Exemples de flavonoïdes aglycones rencontrés dans le fenouil (Brown *et al.*, 1998).

b. Les flavonoïdes glycosylés

Selon la nature du glucide et le nombre de glycosylations, on distingue :

Dans le fenouil les flavonoïdes *O*-rhamnoglucoside sont représentés par la quercétine -3-*O*-rutinoside (rutine), l'eriodyctiol-7-*O*-rutinoside (eriocitrine) (figure 6), le kaempferol-3-*O*-rutinoside, l'isorhamnetine-3-*O*-rutinoside, la naringénine-7-*O*-rutinoside (narirutine), l'acacétine-7-*O*-rutinoside et la luteoline -7-*O*-rutinoside (Parejo *et al.*, 2004).

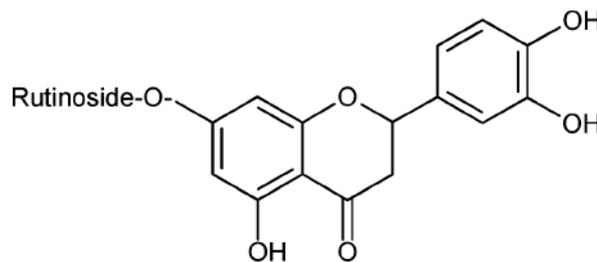


Figure 6: Structure de l'eriodyctiol-7-*O*-rutinoside (Richter, 1993).

Les flavonoïdes glucuronides incluent la quercétine -3-*O*-glucuronide (la miquelianine), le kaempferol-3-*O*-glucuronide, la luteoline -7-*O*-glucuronide, l'isorhamnetine-3-*O*-glucuronide et l'apigénine-7-*O*-glucuronide (Harborne et Saleh, 1971). Les flavonoïdes galactoside, glucoside et arabinoside sont représentés par la quercétine-3-*O*-galactoside (hyperoside) et l'isorhamnetine-3-*O*-galactoside (figure 7), le kaempferol-3-*O*-glucoside, la quercétine-3-*O*-glucoside (iso-quercitrine), l'iso-rhamnetine-3-*O*-glucoside et le kaempferol-3- arabinoside (Harborne et Saleh, 1971).

Les flavonoïdes diglycosides du fenouil regroupent, quatre O-dihexosides (deux isorhamnétine-O-dihexosides et deux quercétine-O-dihexosides) et un C-dihexoside (6,8-C-dihexosylapigénine) (figure 8) (Parejo *et al.*, 2004).

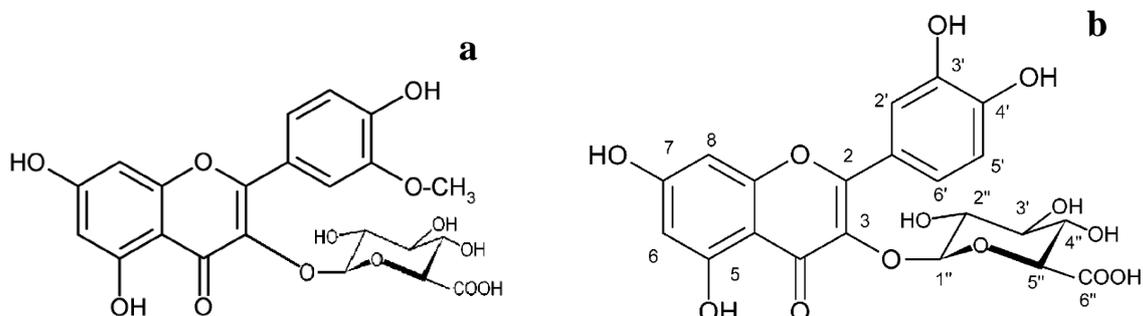


Figure 7 : Structure de l'isorhamnetine-3-O-glucuronide (a) et de la quercétine-3-O-glucuronide (miquelianine) (b) (Soliman *et al.*, 2002)

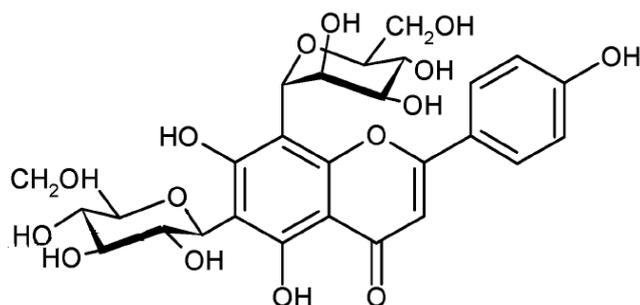


Figure 8: Structure du 6,8-C-dihexosylapigénine (Parejo *et al.*, 2004).

1.3. Propriétés antioxydantes

Les composés phénoliques agissent comme donneurs de protons ou d'électrons, comme chélateurs de métaux de transition (Blokhina *et al.*, 2003), et comme inhibiteurs d'enzymes génératrices de radicaux libres et inducteurs de la synthèse d'enzymes antioxydantes (Cotelle *et al.*, 1995).

Grâce à leurs diversité structurale, les composés phénoliques exercent une activité antioxydante via plusieurs mécanismes et agissent à différents niveaux des réactions radicalaires (Bors *et al.*, 1997 ; Robards *et al.*, 1999). Cette activité est étroitement liée à leurs propriétés structurales, à savoir le nombre et la position des groupement hydroxyls et le degré de methylation, de glycosylation et de polymérisation (Heim

et al., 2002). L'activité anti-oxydant des composés phénoliques augmente avec le degré de polymérisation et diminue avec le degré de méthylation et de glycosylation au niveau des groupements hydroxyls.

Les composés phénoliques, en particulier les flavonoïdes, sont susceptibles de réagir avec la plupart des espèces réactives de l'oxygène. Leur activité antiradicalaire nécessite:

- La structure ortho-diphénolique du cycle B, qui est essentielle à l'activité des flavonoïdes possédant un hétérocycle saturé (Williams *et al.*, 2004).
- La double liaison 2-3 conjuguée avec la fonction 4-oxo-, qui est responsable de la délocalisation d'électrons stabilisant le radical aroxy.
- Les hydroxyles en positions 3 et 5 qui permettent une activité antiradicalaire maximale (figure 9) (Es-Safi *et al.*, 2007).

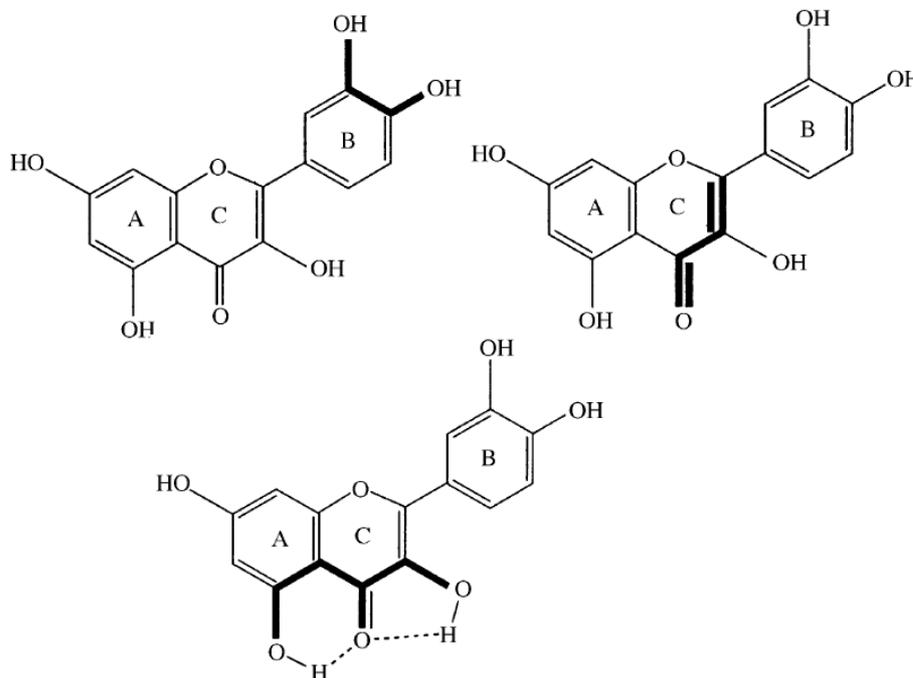


Figure 9: Les groupements fonctionnels des flavonoïdes intervenant dans leur activité anti-radicalaire (Williams *et al.*, 2004 ; Soobrattee, 2005).

a. Chélation des métaux

Les composés phénoliques inhibent la formation de radicaux libres par la chélation de métaux de transition tels que le cuivre, le fer et l'aluminium (figure 10) (Puppo, 1992 ; Chvátalová *et al.*, 2008).

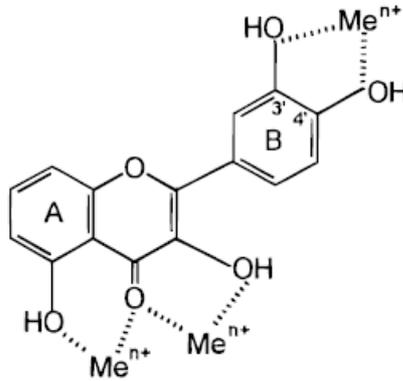


Figure 10: Chélation des métaux de transition par les flavonoïdes (Pietta, 2000).

b. Neutralisation des radicaux libres

Les composés phénoliques sont des piègeurs efficaces de radicaux libres (Hollman *et al.*, 1996), et ceci grâce à leur groupement hydroxyle (C₃-OH) fortement réactif (Ghedira, 2005) contre l'anion superoxyde, le radical hydroxyl et l'oxygène singulet, selon la réaction suivante :



Les flavonoïdes préviennent la peroxydation lipidique en réagissant avec les radicaux libres, qui sont susceptibles d'arracher un hydrogène sur le groupement CH₂ situé entre deux doubles liaisons des acides gras polyinsaturés (Harborne et Williams, 2000) et protègent ainsi les membranes cellulaires (Havsteen, 2002).

Les flavonoïdes du fenouil présentent un pouvoir antioxydant important. Parejo *et al.* (2004) ont testé cette capacité ; la quercétine-3-O-galactoside isolé du fenouil est un inhibiteur efficace de l'anion superoxyde.

c. Inhibition d'enzymes

Les composés phénoliques affectent l'activité de nombreux systèmes enzymatiques (Olszanecki *et al.*, 2002). Les flavonoïdes ont la capacité d'inhiber

des enzymes clés de la respiration mitochondriale (Nijveldt *et al.*, 2001). Il s'agit de flavonoïdes saturés en position C₂-C₃ et dont le noyau B est trihydroxylé (C 3', 4' et 5'). Certains flavonoïdes comme l'apigénine, la quercétine et la myricétine inhibent la xanthine oxydase et la NADH-oxydase (Harborne et Williams, 2000 ; Da silva *et al.*, 2004).

1.4. Digestion et absorption

L'apport journalier en composés phénoliques dépend des habitudes alimentaires et de la nature de la matrice qui les contient (Naczak et Shahidi, 2004).

Les composés phénoliques glycosylés peuvent être absorbés directement, ou après leur hydrolyse par les enzymes intestinales (figure 11).

Le métabolisme des composés phénoliques fait intervenir plusieurs enzymes, tels que la phénol sulfotransférase, catechol-*O* transférases, β-glucosidases, lactase-phloridzine oxydases et UDP glucuronosyl transférases.

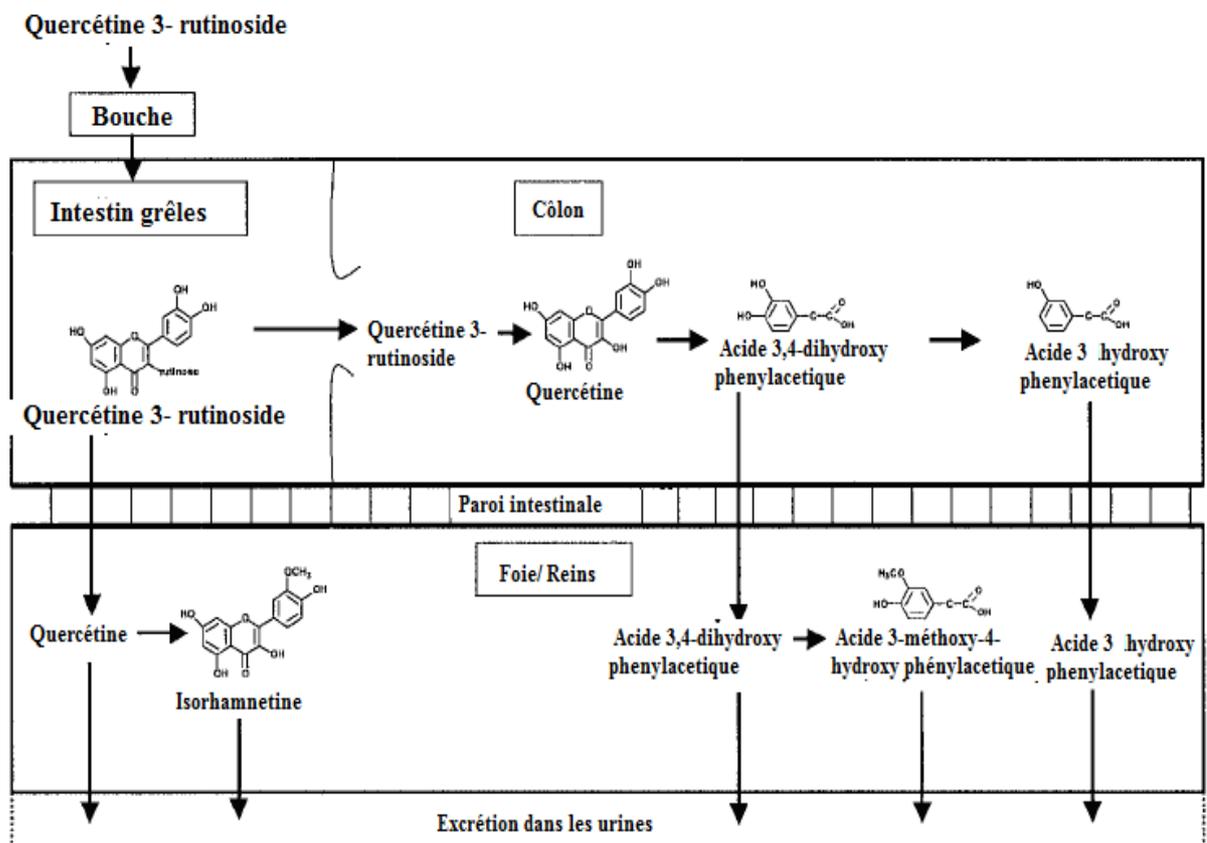


Figure 11: Métabolisme de la quercétine dans le corps humain (Olthof *et al.*, 2003).

Le métabolisme des polyphénols est influencé par le poids moléculaire, la solubilité, le pK, le temps du transit gastrique et la perméabilité de la paroi intestinale (Scalbert et Williamson, 2000 ; Rice-Evans, 2004).

Les composés phénoliques et leurs métabolites non absorbés par l'intestin subissent une dégradation par la flore intestinale (Setchell, 2000).

L'absorption des composés phénoliques est influencée par leur forme ; les formes glycosylées des flavonoïdes sont absorbées plus rapidement que les formes aglycones (Nijveldt *et al.*, 2001).

IV.2. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont une famille de pigments contenant au moins 600 structures, responsables de la couleur rouge orange ou jaune des fruits et légumes (Haila, 1999). Parmi ceux-ci, environ une cinquantaine fait partie de notre alimentation (Stahl et Sies, 2003).

Ce sont de longues molécules à caractère lipophile et qui possèdent dans leur structure chimique de très nombreuses doubles liaisons conjuguées qui leur confère la capacité d'absorber la lumière dans le visible (Rodriguez-Amaya, 1997). La structure des caroténoïdes détermine leurs caractéristiques, leurs propriétés physicochimiques et leur activité biologique. Les caroténoïdes contiennent une chaîne polyinsaturée et peuvent comporter une structure cyclique à chaque extrémité (figure12) (Rodriguez-Amaya, 2001).

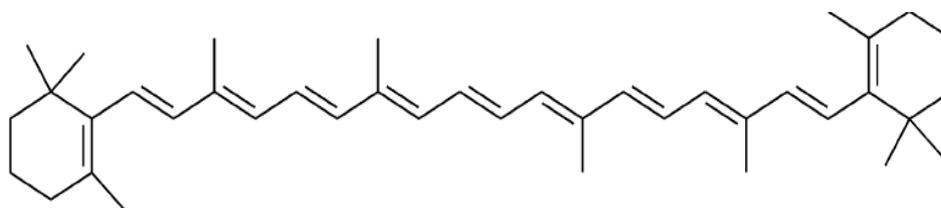


Figure 12: Structure du β carotène (Davies *et al.*, 1974)

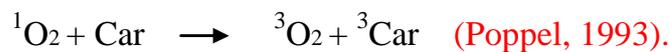
2.1. Propriétés antioxydantes

Les caroténoïdes ont des fonctions biologiques différentes d'un composé à l'autre et qui dépendent de leurs structures (Miller *et al.*, 1996 ; Woodall *et al.*, 1997). Parmi les caroténoïdes, le β -carotène, est celui qui possède le plus grand

potentiel d'activité provitaminique A et antioxydant (Astorg, 1997 ; Scott et Rodriguez-Amaya, 2000).

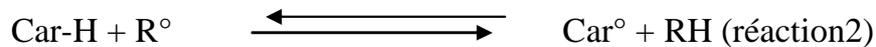
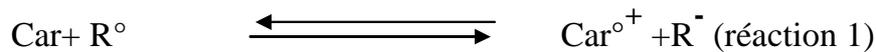
a. Piégeage de l'oxygène singulet

Les caroténoïdes piègent l'oxygène singulet, le mécanisme impliqué est le transfert de l'énergie de l'oxygène singulet vers une molécule de caroténoïdes avec formation de l'oxygène moléculaire triplet et d'une molécule de caroténoïde excitée (Krinsky, 1989 ; Polyakov *et al.*, 2001) qui revient à son état initial par perte de son énergie sous forme de chaleur selon la réaction suivante :



b. Neutralisation des radicaux libres

Les caroténoïdes neutralisent les radicaux libres par un transfert d'électrons (réaction 1), d'hydrogène (réaction2) ou par une réaction d'addition (réaction3) (Burton, 1988 ; Dutta *et al.*, 2005) :



Le mécanisme par lequel les caroténoïdes neutralisent le radical peroxy est indiqué dans la figure 13.

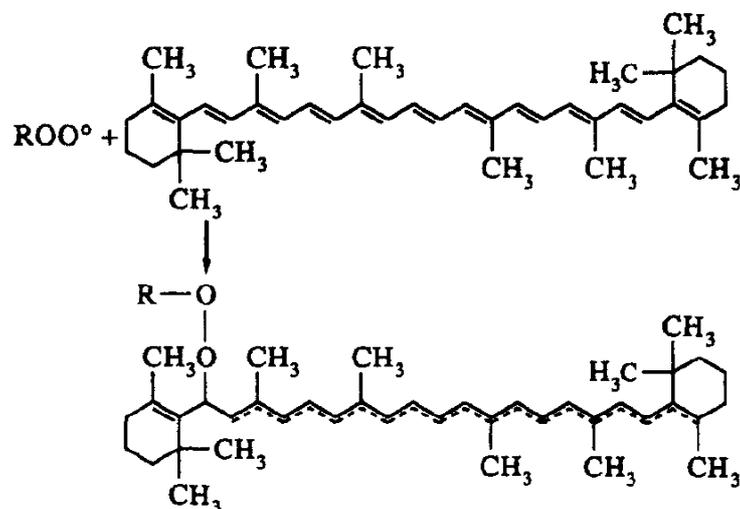


Figure 13: Neutralisation du radical peroxy par un caroténoïde (Poppel, 1993)

2.2. Digestion et absorption

L'absorption des caroténoïdes dans l'intestin est passive (Tyssandier *et al.*, 2001). Elle suit la voie des lipides après la rupture de leurs liaisons avec les protéines ou les membranes de la matrice qui les contient (During et Harrison, 2004). L'extraction des caroténoïdes de la matrice végétale commence dans l'estomac où une fraction est transférée vers la phase lipidique du bol alimentaire (Böhm *et al.*, 2006). L'efficacité de ce transfert dépend des caractéristiques de la matrice, de la lipophilie du caroténoïde et du pH du milieu (During et Harrison, 2005).

Les caroténoïdes sont extrêmement apolaires; cette caractéristique explique pourquoi leur métabolisme est étroitement associé à celui des lipides et nécessite la présence de graisses alimentaires pour stimuler la sécrétion des sels biliaires et assurer leur émulsification (Borel *et al.*, 2005). Après leur organisation sous forme micellaire, les caroténoïdes sont absorbés et incorporés à des chylomicrons dans l'entérocyte puis livrés au foie *via* la circulation sanguine (Faulks et Southon, 2005).

Les caroténoïdes peuvent être stockés dans le foie, ou transférés dans les tissus par des lipoprotéines à faible ou à haute densité (Kato *et al.*, 2004).

IV.3. L'acide ascorbique

L'acide ascorbique ou vitamine C ($C_6H_8O_6$) est une vitamine hydrosoluble (figure 14), dont la source la plus importante sont les fruits et légumes, qui présentent 90% de l'apport quotidien (Lee et Kader, 2000).

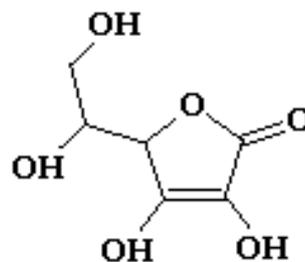


Figure 14: Structure de l'acide ascorbique (Chinoy, 1984).

L'acide ascorbique intervient dans de nombreuses réactions biochimiques par un mécanisme d'oxydo-réduction par la perte ou la réintégration d'atomes d'hydrogène dans un équilibre entre les formes oxydées et réduites (figure 15)

(Fain, 2004). L'acide ascorbique a des rôles physiologiques divers (Huang *et al.*, 2002) ; c'est un cofacteur indispensable à la proline et à la lysine oxydase qui interviennent dans la synthèse du collagène (figure 16) (Luck *et al.*, 1995). Il intervient aussi dans l'absorption du fer inorganique (Dawson *et al.*, 1999), réduit le taux de cholestérol plasmatique, inhibe la formation du nitrosoamine et renforce le système immunitaire (Iqbal *et al.*, 2004).

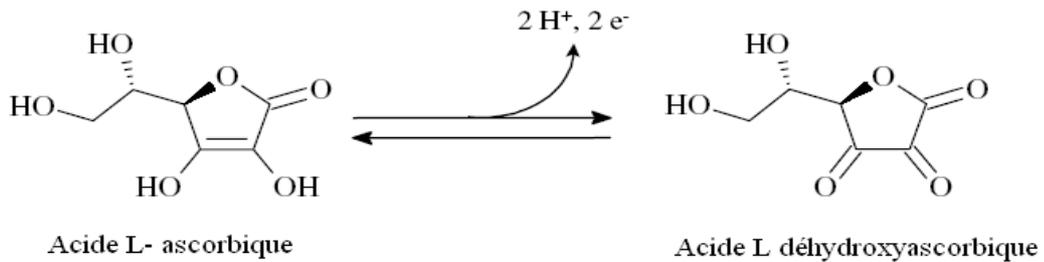


Figure 15 : Oxydation de l'acide L- ascorbique (Rose et Bode, 1993).

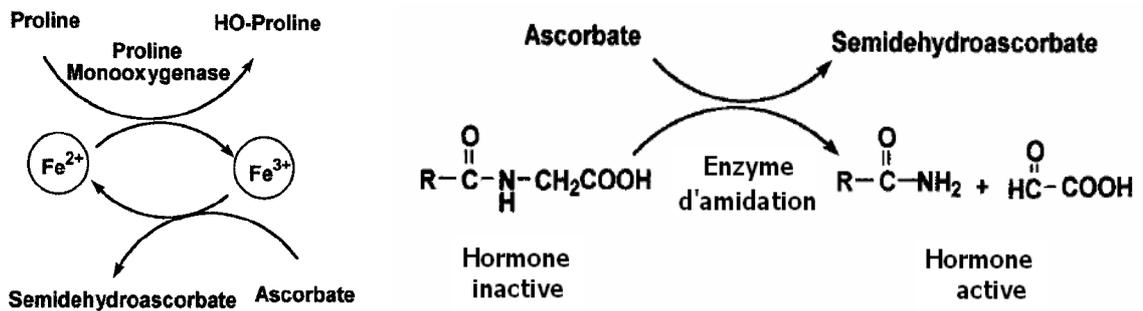


Figure 16 : Rôle de l'acide ascorbique dans quelques réactions biochimiques

(Johnston, 2001).

3.1. Propriétés antioxydantes

L'acide ascorbique réduit les risques des maladies cardiovasculaires, de l'artériosclérose et des cancers en neutralisant les radicaux libres.

a. Piégeage de radicaux libres

L'acide ascorbique est un piègeur efficace du radical superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) de l'oxygène singulet et du peroxyde de l'hydrogène (Smirnoff, 1996 ; Wang et Jiao,

2000). L'acide ascorbique régénère aussi le radical tocophéryl (figure 17) (Pincemail *et al.*, 1998).

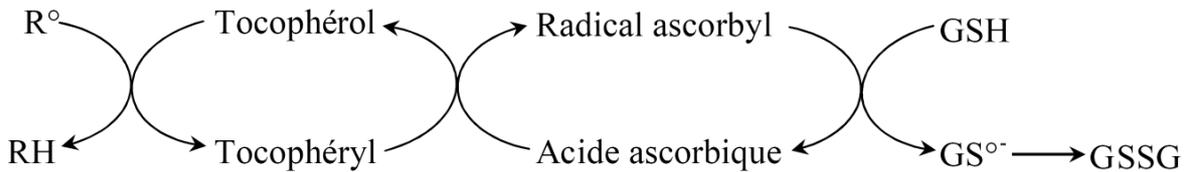


Figure 17 : Régénération des tocophérols via l'action de l'acide ascorbique
(Pincemail *et al.*, 1998).

b. Chélation de métaux de transition

L'acide ascorbique a plusieurs groupements donneurs d'hydrogène, qui sont capable de former des complexes avec les métaux de transition par *via* l'atome d'oxygène en C2 et C3 (figure 18). Cette capacité dépend de la nature du métal et du pH du milieu (Zümreoglu-Karan, 2006).

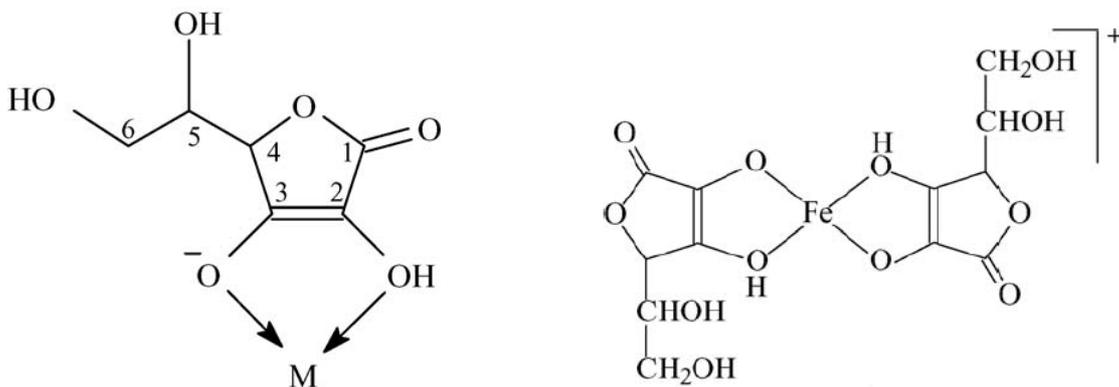


Figure 18: Chélation de métaux de transition par l'acide ascorbique (Zümreoglu-Karan, 2006).

3.2. Digestion et absorption

L'absorption de l'acide ascorbique s'effectue au niveau de la muqueuse buccale par un transport passif, de l'estomac et de l'iléon par un mécanisme de transport

actif (Iqbal *et al.*, 2004). L'absorption intestinale de l'acide ascorbique est influencée par la quantité ingérée, la consommation de pectine, de zinc ou d'alcool (Basu et Donaldson, 2003).

Après absorption, l'acide ascorbique passe rapidement dans le sang puis diffuse de façon variable dans tous les tissus. Dans le sang, on retrouve principalement l'acide ascorbique (80 à 95 %) ; l'acide déhydroascorbique ne représente que 5 à 20 % de la vitamine C circulante (Johnston, 2001). L'acide ascorbique n'est pas stocké par l'organisme ; un apport quotidien est nécessaire pour couvrir les besoins en cette vitamine (Klenner, 1971).

IV.4. Les chlorophylles

Les chlorophylles sont des pigments photosynthétiques responsables de la couleur verte des végétaux ; leur nom vient du latin *chlorós* et *phyllon* qui signifient, vert des feuilles (Britton, 1983; Jubert et Bailey, 2007).

Les chlorophylles font partie d'un groupe de pigments tétrapyrroliques avec des fonctions et des éléments structuraux communs (figure 19).

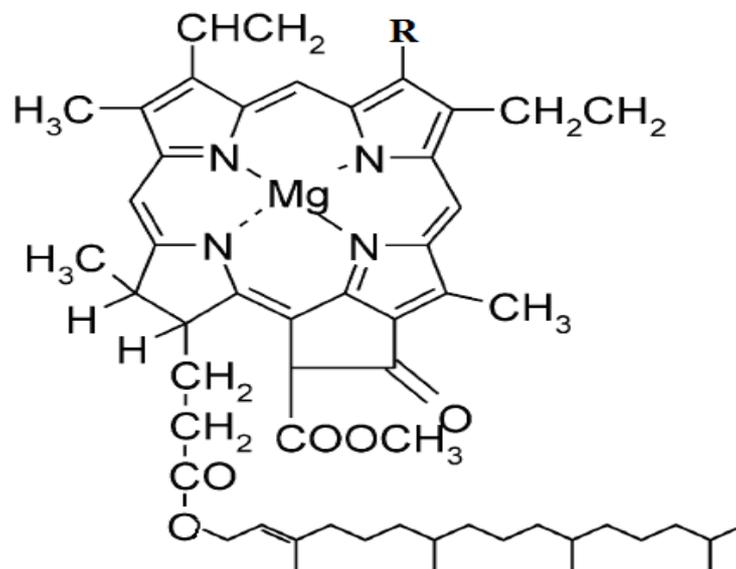


Figure 19: Structure des chlorophylles *a* ($\mathbf{R} = \text{CH}_3$) et *b* ($\mathbf{R} = \text{CHO}$) (Britton, 1983)

Elles sont caractérisées par un isocycle à cinq membres et par la présence d'un atome de magnésium complexé en leur centre (Ferruzzi et Schwartz, 2001). On dénombre, plus de 50 chlorophylles différentes, dont la structure de base, est le noyau porphyrine. Les plus répandues sont les chlorophylles *a* et *b* (Berghold *et al.*, 2004 ; Schoefs, 2004). La dégradation des chlorophylles conduit aux pheophytines puis aux pheophorbides (Ferruzzi et Schwartz, 2001).

Les activités biologiques des chlorophylles et de leurs dérivés ont fait l'objet de plusieurs études (Ferruzzi et Blakeslee, 2007) ; elles sont douées d'un fort pouvoir cicatrisant (Bowers, 1947) et ont des propriétés anti-inflammatoires (Kumar *et al.*, 2004).

4.1. Propriétés antioxydantes

Les chlorophylles, agit en synergie avec la vitamine E et augmentent sa capacité antioxydante (Le Tutour *et al.*, 1998), elles chélatent les métaux de transition et neutralisent les radicaux libres (Ferruzzi *et al.*, 2002). Higashi-Okai *et al.* (2001) ont démontré que les chlorophylles ont une activité antioxydante supérieure à celle du β -carotène et ceci grâce à la structure porphyrine qui à la capacité de donner un atome d'hydrogène ou un électron et de prévenir la peroxydation lipidique (Park *et al.*, 2003 ; Lanfer-Marquez *et al.*, 2005).

4.2. Digestion et absorption

Une fois dans l'estomac les chlorophylles sont libérées de leur matrice végétale et subissent l'action de l'acide gastrique, qui les transforme en pheophytine, par la perte du magnésium (Ferruzzi et Schwartz, 2001). La pheophytine forme des micelles avec les graisses alimentaires et les sels biliaires, ce qui facilite leur absorption au niveau de l'intestin grêle (Irvin *et al.*, 1953) ; son passage dans l'entérocyte se fait par diffusion passive, son métabolisme et son passage dans la circulation restent mal connus (figure 20) (Ferruzzi et Blakeslee, 2007).

Paroi intestinale

Fruits/ légumes
Chlorophylles + lipide

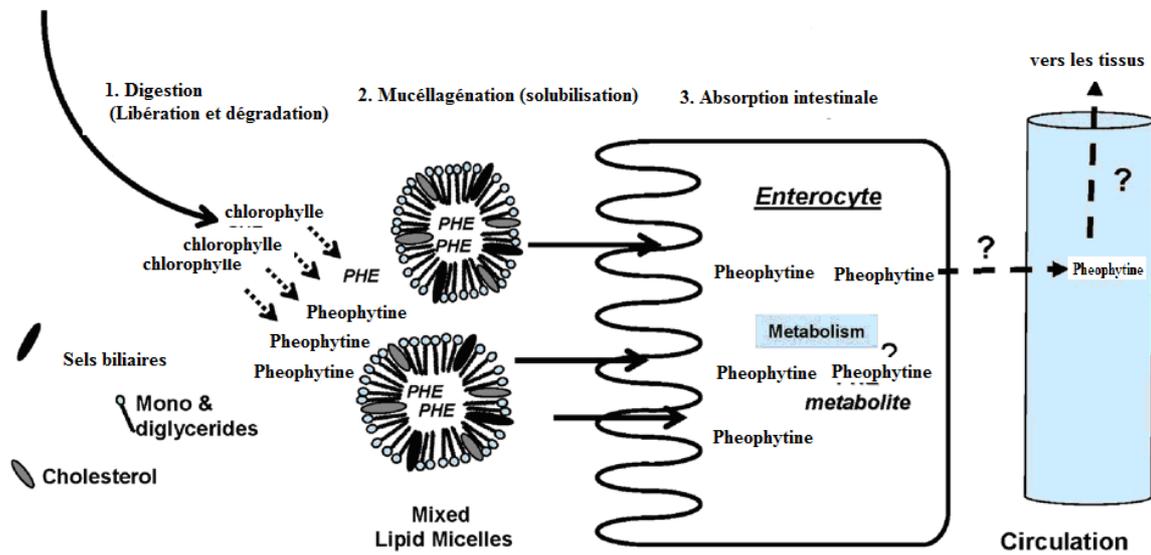


Figure 20: Voie de digestion et d'absorption des chlorophylles (Ferruzzi et Blakesle, 2007).

I. Echantillonnage

Les variétés de fenouil (*Foeniculum vulgare*) ont été récoltées pendant le mois de mars 2007. Chaque variété est représentée par un échantillon de 5 kg. Les bulbes sélectionnés ne présentent pas de blessures ou d'infection (figure 21). Les caractéristiques de chaque variété sont récapitulées dans le tableau IV.



Doux de Florence



Rudy



Latina



Fenouil des champs

Figure 21: Morphologie des variétés de fenouil étudiées.

Tableau IV: Caractéristiques morphologiques des variétés étudiées.

Variété	Région	Caractéristiques
Doux de Florence	Béjaia (Tazmalt)	<p>Forme : bulbe plat allongé, peu fibreux, très hydraté, sans taches de brunissement sur les lieux de coupure</p> <p>Hauteur : 15-20 cm</p> <p>Couleur : blanc - vert</p> <p>Poids : 250-300 g.</p>
Rudy		<p>Forme : bulbe bombé rond, peu fibreux, très hydraté et ne présentent de taches de brunissement sur les lieux de coupure</p> <p>Hauteur : 15-20 cm</p> <p>Couleur : blanc</p> <p>Poids : 250-300 g.</p>
Latina	Boumerdes	<p>Forme : bulbe bombé rond, peu fibreux, présentant des taches de brunissement sur les lieux de coupure</p> <p>Hauteur : 10-15 cm</p> <p>Couleur : blanc - vert</p> <p>Poids : 150-200 g.</p>
Fenouil des champs	Béjaia (Amizour)	<p>Forme : ne présente pas de bulbe, structure très fibreuse, pas de taches de brunissement et peu hydraté comparativement aux variétés précédentes.</p> <p>Hauteur: 20-25cm</p> <p>Couleur : vert</p> <p>Poids : 30-50 g.</p>

II. Dosages des antioxydants

II.1. L'acide ascorbique

La teneur en acide ascorbique est déterminée selon la méthode de Mau *et al* (2005) modifiée. 5 g de broyat de fenouil sont agités pendant 30 minutes avec 10 ml d'acide oxalique puis le mélange obtenu est filtré ; le résidu subit une deuxième extraction et le dosage est effectué en utilisant le 2,6-dichloroindophenol. L'absorbance est mesurée à 515 nm. Les résultats sont exprimées en mg/100g de matière fraîche (MF) en se référant à la courbe d'étalonnage (Annexe).

II.2. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes ont été extraits selon la méthode de Sass-Kiss *et al.* (2005) ; 10 g de fenouil broyé sont agités pendant 30 minutes avec un mélange hexane : acétone : éthanol (2:1:1), puis la phase supérieure est récupérée et le résidu subit une deuxième extraction avec 10 ml d'hexane. Les deux phases récupérées sont mélangées et l'absorbance est mesurée à 430 nm. La concentration en caroténoïdes est exprimée en µg de β-carotène par 100 g de matière fraîche en se référant à la courbe d'étalonnage (Annexe).

II.3. Les chlorophylles

Le dosage de la chlorophylle est effectué selon la méthode de Dere *et al.* (1998). 10 g d'échantillon sont additionnés de 30 ml d'acétone ; après homogénéisation pendant une minute, le mélange est centrifugé à 545 g pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et l'absorbance est lue à 662 et à 645 nm pour les chloro-phylls *a* et *b*, respectivement. Les teneurs en chlorophylles sont calculées selon les formules suivantes :

$$C_a = 11,75 \times A_{662} - 2,350 \times A_{645}$$

$$C_b = 18,61 \times A_{645} - 3,960 \times A_{662}$$

Ca : Concentration en chlorophylle *a* ; **Cb** : Concentration en chlorophylle *b*.

II.4. Les composés phénoliques

II.4.1. Préparation des extraits

L'extraction est réalisée avec deux solvants de polarité différente (eau et méthanol 40% (v/v)).

10 g de bulbe sont broyés dans un mortier, puis additionnés de 50 ml de méthanol 40 % ; après agitation pendant 20 minutes, le mélange est filtré et le résidu subit une deuxième extraction. Les filtrats sont combinés et centrifugés pendant 20 minutes à 7600 g à 15 °C; le surnageant récupéré est concentré au rotavapeur (Parejo *et al.*, 2004).

L'extrait aqueux est obtenu par agitation de 10 g de bulbe broyé avec 100 ml d'eau distillée dans un bain-marie à 80°C pendant 20 minutes. Le mélange est filtré puis centrifugé à 7600 g pendant 20 minutes. Le surnageant est concentré au rotavapeur (Mata *et al.*, 2007).

II.4.2. Dosage des composés phénoliques

II.4.2.1. Les composés phénoliques totaux

Le réactif de Folin-Ciocalteu, mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), oxyde les composés phénoliques ; les oxydes métalliques produits ont une couleur bleue, dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans l'échantillon (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982 ; Georgé *et al.*, 2005).

100µl d'extrait méthanolique et de l'extrait aqueux sont ajoutés à 2,2ml d'une solution de carbonate de sodium (2 %). Après 3 minutes, 100µl de réactif de Folin-Ciocalteu sont additionnées au mélange. L'absorbance est mesurée à 720 nm (Naithani *et al.*, 2006). La teneur en composés phénoliques des extraits est exprimée en mg par 100 g de matière fraîche en se référant à la courbe d'étalonnage (Annexe).

II.4.2.2. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes forment des complexes avec l'aluminium sous forme d'ions Al^{+3} après décomposition de chlorure d'aluminium. Les complexes formés sont responsables de l'absorption de la lumière dans le visible (Ribéreau-Gayon, 1968 ; Sticher *et al.*, 2000).

Le dosage des flavonoïdes est effectué selon la méthode de Djeridane *et al.* 2006. 1,5 ml de chaque extrait sont additionnés du même volume de chlorure d'aluminium (2%). L'absorbance du mélange est mesurée après 10 minutes à 320 nm. Les résultats sont exprimés en mg de quercétine/100 g de matière fraîche, en se référant à la courbe d'étalonnage (Annexe).

III. Détermination de l'activité antioxydante

III.1. Activité antiradicalaire

L'activité antiradicalaire des deux extraits est déterminée par une méthode basée sur la réduction du radical diphenyl picryl-hydrazyl (DPPH), par don d'atomes d'hydrogène ou d'électrons (Molyneux, 2004).

1ml d'extrait est ajouté à 2 ml de DPPH. Après incubation pendant 40 minutes à température ambiante, l'absorbance est lue à 517 nm (Peschel *et al.*, 2005). Le pourcentage de neutralisation du radical de DPPH est calculé selon la formule suivante :

$$\% = (A_{\text{témoin}} - A_{\text{échantillon}} / A_{\text{témoin}}) \times 100$$

III.2. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur est déterminé selon la méthode de Oyaizu (1986). 1ml de chaque extrait est mélangé avec 2,5 ml du tampon phosphate (0,2 M, pH 6,6) et 2,5 ml de ferricyanure de potassium (1%).

Après incubation à 50°C pendant 20 minutes, 2,5 ml d'acide trichloracétique (10%) sont ajoutés au mélange avant d'être centrifugé à 784 g/10

minutes. 2,5 ml du surnageant sont mélangés avec 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml de chlorure ferrique (0,1%). L'absorbance est mesurée à 700 nm.

IV. Effet de la conservation

Pour évaluer les effets de la conservation sur l'activité antioxydante des échantillons, les bulbes sont conservés au réfrigérateur à $4 \pm 1^{\circ}\text{C}$, jusqu'à la perte de aspect consommable du légume. Les différentes analyses ont été effectuées périodiquement tous les trois jours.

V. Analyses statistiques

Toutes les données représentent la moyenne de trois essais. Pour la comparaison des résultats, l'analyse de la variance, ANOVA (STATISTICA 5.5) est utilisée et le degré de signification de données est pris à la probabilité $P < 0,05$. Une analyse descriptive des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Microsoft Office Excel 2003, afin de déterminer les moyennes, les écartypes et les coefficients de corrélation.

I. Dosage des antioxydants

I.1. L'acide ascorbique

Les résultats du dosage de l'acide ascorbique dans les variétés de fenouil montrent des différences significatives. La teneur la plus élevée est celle de la variété Latina (7,7 mg/100g) alors que la plus faible est celle du doux de Florence (4,9 mg/100g) (figure 22). Les variétés Rudy et le fenouil des champs ont des teneurs de 5,1 et 6,1 mg/100g, respectivement.

Galgano *et al.* (2002) ont obtenu pour la variété Tardivo di Siracusa des valeurs comprises entre 7,5 et 7,8 mg/100g. Koudela et Petříková (2008) ont enregistré pour les variétés Rudy, Zefa Fino et Precoce di Bologna, des teneurs allant de 8,7 à 34,7 mg/100g ; les teneurs les plus élevées sont celles obtenues pour les échantillons récoltés en automne. Souci *et al.* (1994) ont rapporté des valeurs de 60 à 120 mg/100g. Ces variations peuvent être dues aux différences variétales, à l'origine géographique et à la sensibilité de la méthode d'analyse utilisée.

Au bout du troisième jour de conservation à 4°C, la teneur en acide ascorbique diminue de 11% (Rudy) à 28% (Latina). Cet acide tend à disparaître complètement, au neuvième jour, pour les variétés Latina et le fenouil des champs, au deuxième et quinzième jour, pour les variétés doux de Florence et Rudy, respectivement (figure 23).

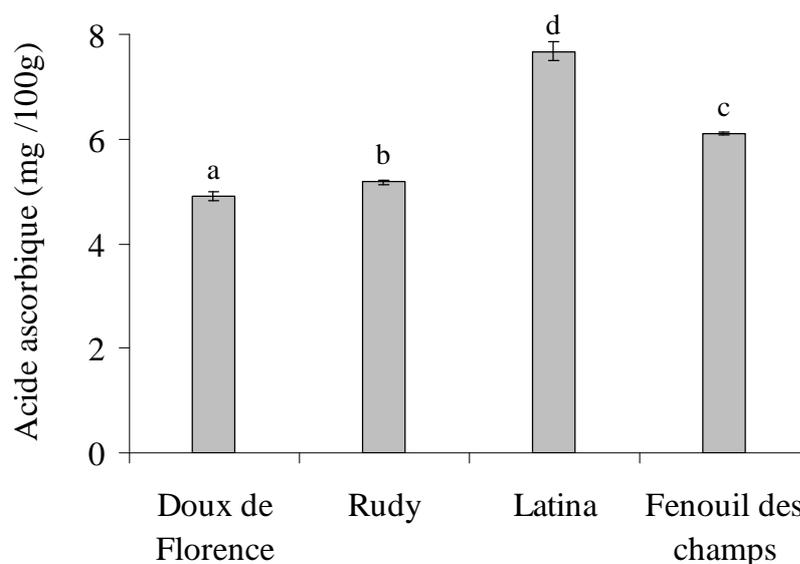


Figure 22 : Teneur en acide ascorbique des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

La diminution de la teneur en acide ascorbique est observée durant la conservation des fruits et légumes, comme l'orange et l'ananas (Adisa, 1986), la poire (Veltman *et al.*, 2000) et l'artichaut (Gil-Izquierdo *et al.*, 2001).

Galgano *et al.* (2002) ont constaté une diminution de 75% dans la variété de fenouil, Tardivo di Siracusa, stockée à 6 °C après 32 jours. Favell (1998) a constaté une diminution de 80% de la teneur en acide ascorbique dans les épinards conservés à 4°C au bout de 7 jours de conservation; la teneur s'annule après 14 jours. Cependant, dans le brocoli, la perte n'est que de 20% après 21 jours.

L'acide ascorbique est un composé instable qui s'oxyde facilement ; sa dégradation dépend de plusieurs facteurs comme l'oxygène, la température, la lumière, le pH et l'humidité (Veltman *et al.*, 2000 ; Burdurlu *et al.*, 2006). La concentration et l'activité des enzymes impliquées dans l'oxydation de l'acide ascorbique (ascorbate oxydase, polyphénol oxydase, cytochrome oxydase et peroxydase) augmentent dans un végétal exposé à un stress chimique ou microbiologique, suite à la dégradation des parois cellulaires, mettant en contact l'enzyme avec son substrat (Hussein *et al.*, 2000 ; Lee et Kader, 2000; Tudela *et al.*, 2002).

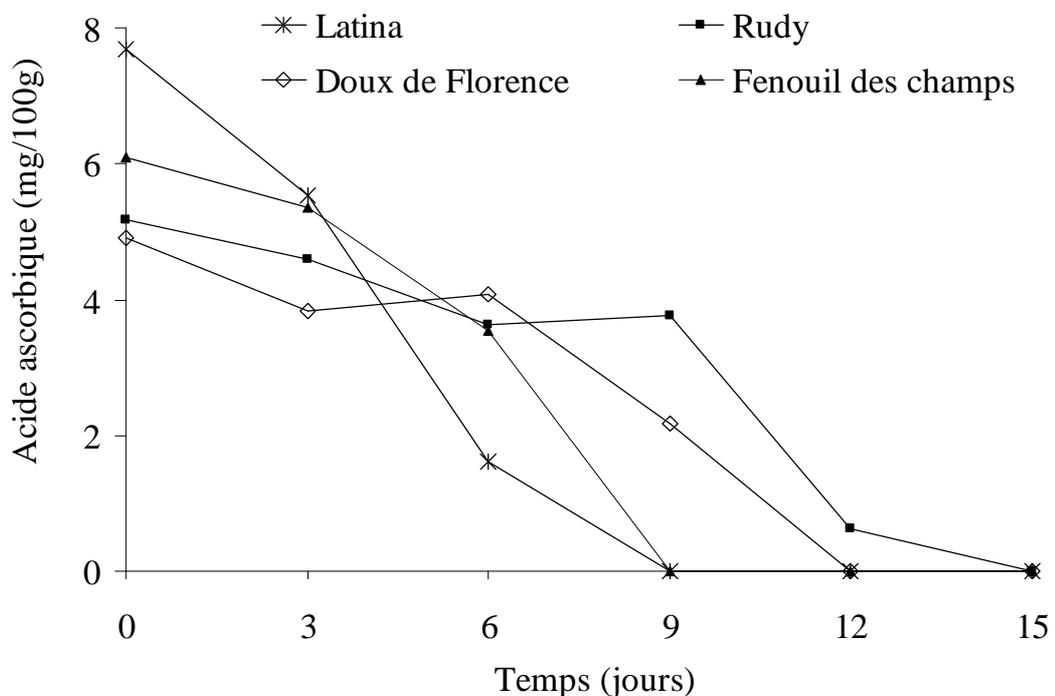


Figure 23 : Evolution de la teneur en acide ascorbique au cours de la conservation à 4°C.

Au cours de la conservation du fenouil à 5°C, Escalona *et al.* (2006) ont constaté une diminution de la teneur en acide oxalique, ce qui pourrait augmenter le pH et entraîner la dégradation de l'acide ascorbique. La variation dans la vitesse de dégradation de l'acide ascorbique peut être attribuée à la différence variétale (Favell, 1998).

I.2. Les caroténoïdes

Les teneurs en caroténoïdes des variétés de fenouil présentent des différences significatives. Elles sont comprises entre 191 (Rudy) et 794 µg/100g (doux de Florence) ; les variétés Latina et le fenouil des champs ont des teneurs de 513 et 567 µg/100g, respectivement (figure 24).

Selon Stahl *et al.* (2002), la teneur en caroténoïdes d'un tissu végétal dépend de la variété et des conditions de culture, notamment la lumière, la température et l'azote disponible.

L'étude statistique indique une diminution significative de la teneur en caroténoïdes au quinzième jour de conservation à 4°C, des variétés doux de Florence et fenouil des champs. Les deux autres variétés ont par contre, montré une certaine stabilité (Latina) ou une augmentation (Rudy) (figure 25).

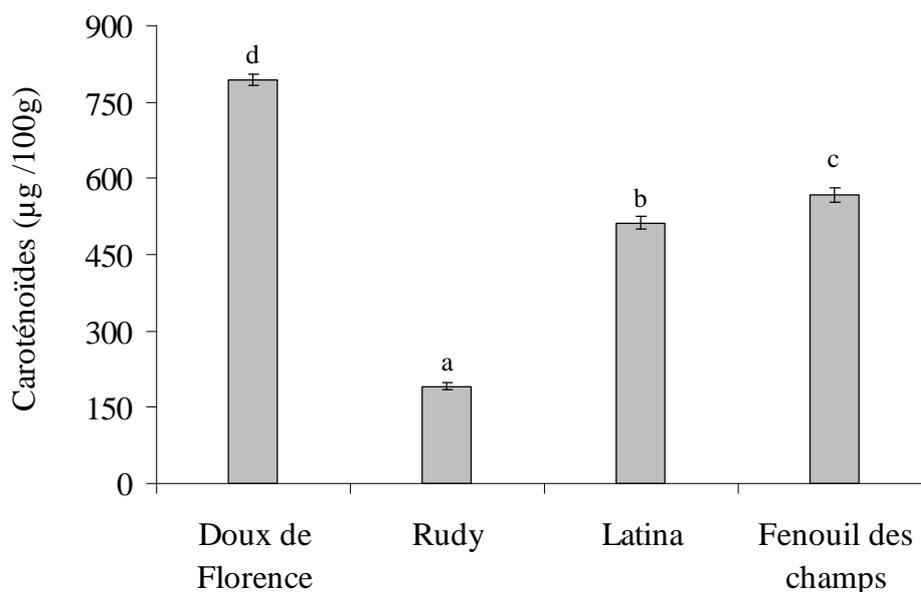


Figure 24 : Teneur en caroténoïdes des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

Plusieurs auteurs ont noté une diminution de la teneur en caroténoïdes au cours de la conservation des fruits et légumes. La carotte perd 30% de sa teneur en caroténoïdes après huit semaines de conservation à 1°C (Mayer-Miebach et Spieß, 2003). Néanmoins, une accumulation des caroténoïdes a été constatée pour *Carica papaya* (papaye) conservé à 10°C pendant seize jours (Abou Aziz *et al.*, 1975) et *Brassica oleracea* var. *alboglabra* (brocoli chinois) conservé dix jours à 1°C (Noichinda *et al.*, 2007). Cette accumulation a été expliquée par le fait que les réactions de biosynthèse se poursuivent après la récolte. Les basses températures réduisent les pertes en caroténoïdes, par inhibition de leur oxydation enzymatique (Kopsell et Kopsell, 2006).

La teneur en caroténoïdes augmente au cours de la maturation des végétaux mais diminue durant la sénescence (Kopsell et Kopsell, 2006). Après la récolte, les tissus végétaux subissent une décoloration, suite à la dégradation de leurs pigments (chlorophylles et caroténoïdes), ce processus physiologique se produit lors de la perte de l'intégrité des membranes cellulaires (Ferrante et Maggiore, 2007).

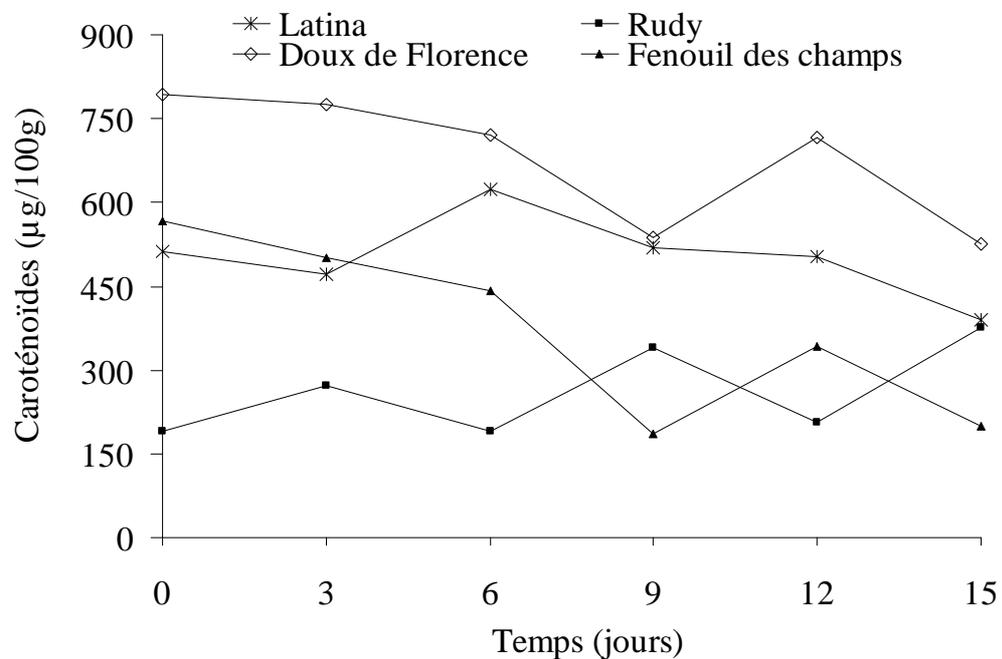


Figure 25 : Evolution de la teneur de caroténoïdes des variétés de fenouil à 4°C.

I.3. Les chlorophylles

Selon Lanfer-Marquez *et al.* (2005), les chlorophylles et la phéophytine ont un rôle antioxydant par leur capacité à donner un atome d'hydrogène ; la structure porphyrine a un rôle essentiel dans cette activité.

La variété la plus riche en chlorophylles est le fenouil des champs avec une teneur de 56,1 et 44,1 $\mu\text{g}/100\text{g}$ de chlorophylles *a* et *b* ; la variété Rudy a la teneur la plus faible : 4,3 $\mu\text{g}/100\text{g}$ de chlorophylle *a* et 6,1 $\mu\text{g}/100\text{g}$ de chlorophylle *b* (figure 26). Les variétés Latina et le doux de Florence présentent des valeurs de 10,8 et 1,6 $\mu\text{g}/100\text{g}$; 25,84 et 19,51 $\mu\text{g}/100\text{g}$ de chlorophylles *a* et *b*, respectivement.

Les teneurs en chlorophylles *a* et *b* diminuent au cours de la conservation du fenouil à 4°C (figure 27). L'étude statistique indique que cette diminution n'est pas significative pour la chlorophylle *a* dans les variétés doux de Florence, Rudy et le fenouil des champs, et pour la chlorophylle *b* dans la variété Rudy.

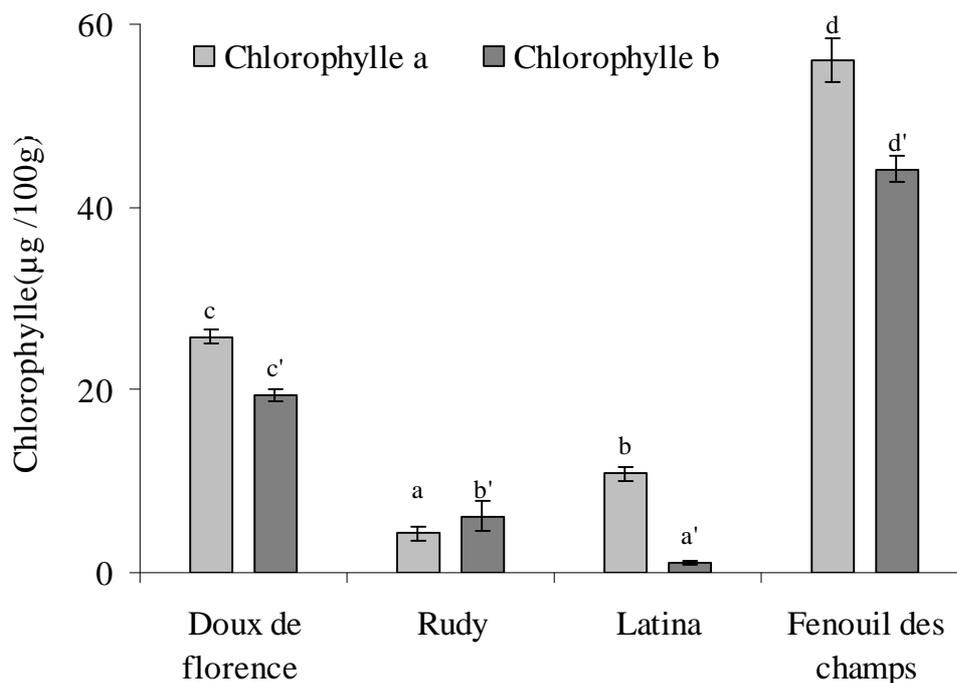


Figure 26 : Teneur en chlorophylles *a* et *b* des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

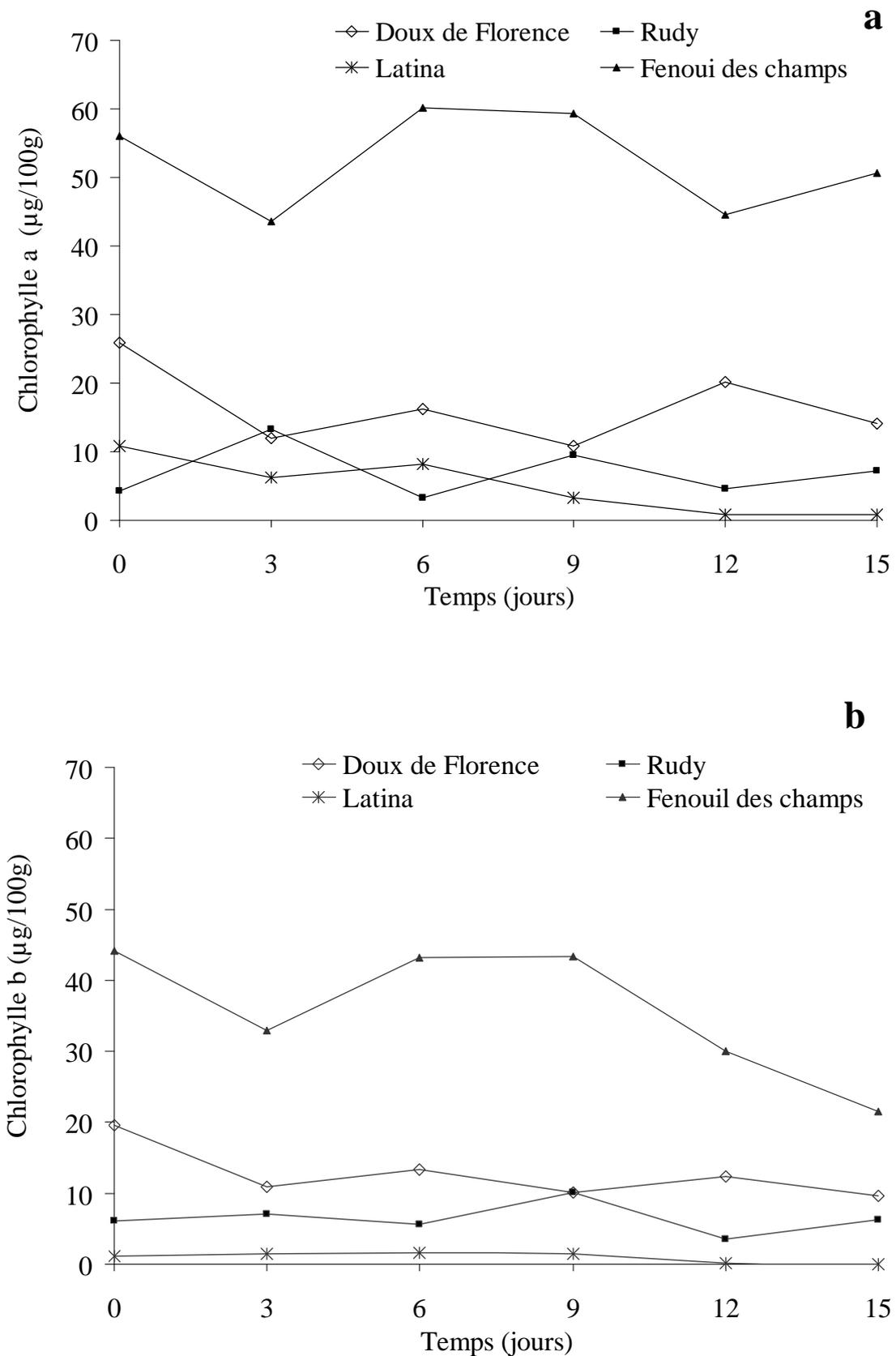


Figure 27: Evolution de la teneur en chlorophylles *a* (a) et *b* (b) des variétés de fenouil conservées à 4 °C.

La dégradation de la chlorophylle *a* est constatée durant la conservation de *Carica papaya* à 10°C pendant 16 jours (Abou Aziz *et al.*, 1975) et de la laitue à 4°C pendant 15 jours (Ferrante et Maggiore, 2007). Les enzymes impliquées dans la dégradation des chlorophylles sont des chlorophyllases, des peroxydases, des Mg-dechelatasés et pheophorbidase localisées dans les chloroplastes et le cytosol, qui seront mises en contact avec leurs substrats durant la sénescence des légumes (Causin *et al.*, 2006). Les voies de dégradations des chlorophylles *a* et *b* sont différentes ; la chlorophylle *b* se transforme d'abord en chlorophylle *a* par la 7-hydroxyméthyl chlorophylle *a* réductase (Ren *et al.*, 2007). La diminution de la teneur en chlorophylle *b* durant la conservation du fenouil à 4°C, peut s'expliquer par sa transformation en chlorophylle *a*, entraînant une certaine stabilité de la teneur en cette dernière.

Selon Calvo et Santa-Maria (2007), la présence de chlorophylle favorise la dégradation des caroténoïdes ; la richesse en chlorophylles des variétés fenouil des champs et doux de Florence et a entraîné une diminution significative de leurs teneurs en caroténoïdes.

I.4. Les composés phénoliques

Les propriétés des composés phénoliques rendent impossible la mise au point d'une méthode exhaustive pour leur extraction (Vercauteren *et al.*, 1998). Les conditions d'extraction (solvant, état du végétal et la température) influencent le taux et la nature des composés phénoliques extraits à partir d'une plante (Naczki et Shahidi, 2006).

Dans notre étude, le méthanol 40% et l'eau chaude (80°C) ont été choisis comme solvants d'extraction, pour leur capacité à extraire le maximum de composés phénoliques.

Les teneurs en composés phénoliques des extraits aqueux sont comprises entre 31,5 (doux de Florence) et 80,7 mg/100g (Latina). L'extraction au méthanol a donné des concentrations allant de 24,6 (doux de Florence) à 77,8 mg/100g (Latina) (figure 28).

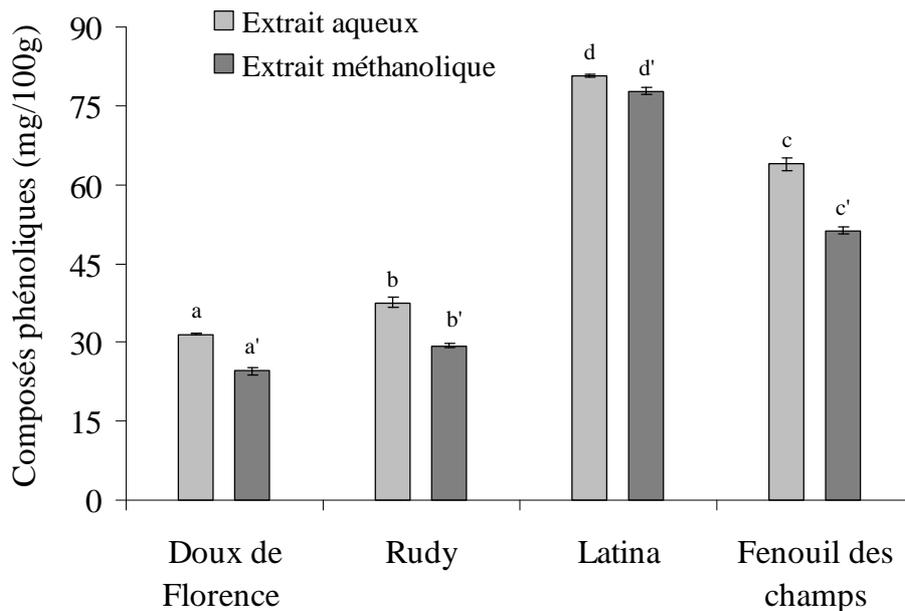


Figure 28 : Teneur en composés phénoliques des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

L'étude statistique indique que les teneurs en composés phénoliques des extraits aqueux et des extraits méthanoliques ne présentent pas de différence significative ($P < 0,05$).

Dans des études réalisées sur le fenouil après séchage, Mata *et al.* (2007) ont obtenu, dans les extraits aqueux, une teneur en composés phénoliques de 6300 mg/100g ; l'extraction au méthanol a permis d'obtenir des concentrations de 700 (Yoo *et al.*, 2008), 2518 (Parejo *et al.*, 2004) et 3030 mg/100g (Hinneburg *et al.*, 2006). Dans une étude effectuée par Wojdyło *et al.* (2007), les ombellifères ont donné des teneurs en composés phénoliques allant de 0,29 à 2,02 mg/100g de matière sèche, suite à une extraction au méthanol 80%.

La teneur en composés phénoliques d'un végétal, dépend en grande partie des conditions de culture, notamment l'irrigation et la composition du sol (Tomás-Barberán et Espín, 2001). Les différences de teneurs en composés phénoliques des échantillons de fenouil de notre étude seraient dues aux différences variétales et/ou à l'origine géographique.

Au cours de la conservation, les teneurs en composés phénoliques tendent à augmenter (figure 29).

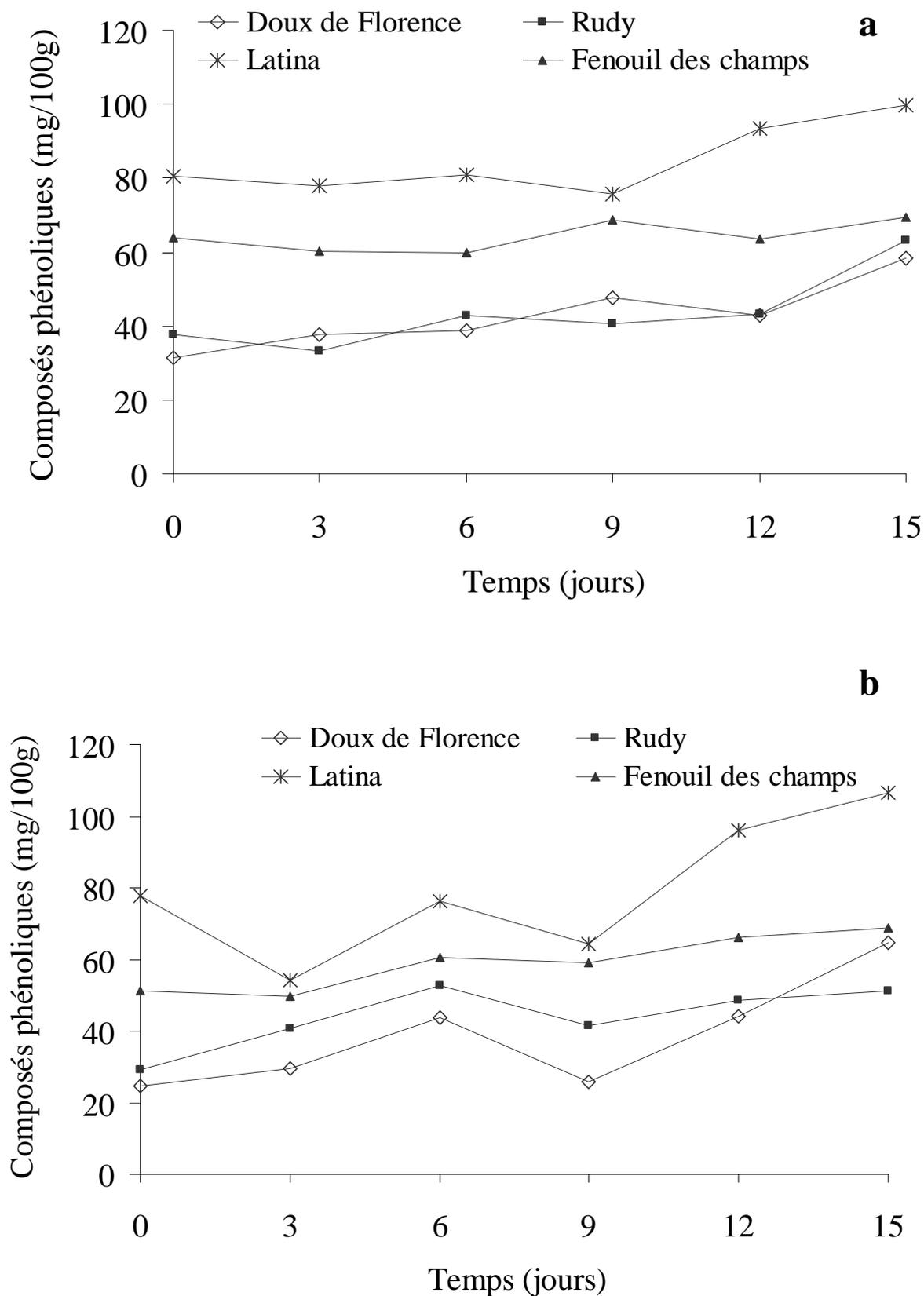


Figure 29: Evolution de la teneur en polyphénols dans les extraits aqueux (a) et les extraits méthanoliques (b) des variétés de fenouil conservées à 4 °C.

Au bout de quinze jours de conservation, les teneurs augmentent de 9% (fenouil des champs) à 85% (doux de Florence) dans les extraits aqueux et de 34% (fenouil des champs) à 162% (doux de Florence) dans les extraits méthanoliques.

I.5. Les flavonoïdes

La teneur en flavonoïdes des échantillons de fenouil varie de 10,8 (doux de Florence) à 27,2 mg/100 g (Latina) dans les extraits aqueux, et de 6,7 (doux de Florence) à 25,8 mg /100 g (Latina) dans les extraits méthanoliques (figure 30). L'étude statistique indique que les teneurs en flavonoïdes des extraits aqueux et des extraits méthanoliques sont significativement différentes, les extraits aqueux étant plus riches.

Selon Harborne et Saleh (1971) et Soliman *et al.* (2002), le fenouil est riche en flavonoïdes glycosylés comme le kaempferol-3-O-glucuronide, la quercétine-3-O-glucuronide, la quercétine-3-arabinoside. La richesse des extraits aqueux est probablement due à la nature hydrosoluble de ces flavonoïdes (Britton, 1983).

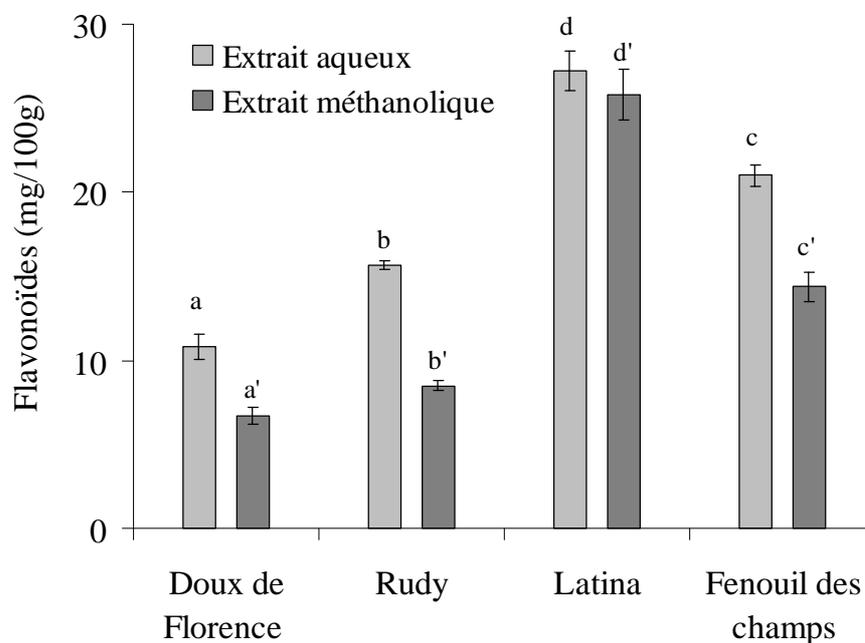


Figure 30: Teneur en flavonoïdes des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

Dans un extrait méthanolique (70%), Yoo *et al.* (2008) ont obtenu une teneur en flavonoïdes de 328 mg/100g de fenouil séché.

La composition en flavonoïdes d'une plante dépend de la température, de son exposition à la lumière, des dommages qu'elle a subit et des quantités de phosphore et d'azote disponibles (Dixon et Paiva, 1995).

La teneur en flavonoïdes des échantillons analysés augmente au cours de la conservation à 4°C (figure 31) ; dans les extraits aqueux, le doux de Florence montre le pourcentage d'augmentation le plus élevé (81%) et le fenouil des champs le plus faible (9%) au bout de 15 jours de conservation. Dans les extraits méthanoliques, le doux de Florence présente aussi le pourcentage le plus élevé (219%) ; et pour la variété Latina elle n'est que de 33%.

La teneur maximale en flavonoïdes est observée pour l'extrait méthanolique de la variété Latina après 15 jours de conservation (34,4 mg/100g) ; l'extrait méthanolique de la variété Rudy présente la teneur minimale (17,1 mg/100g).

L'augmentation de la teneur en composés phénoliques au cours de la conservation a été rapportée dans plusieurs études (Alasalvar *et al.*, 2005; Toor et Savage, 2006 ; Padda et Picha, 2007). Choi *et al.* (2005) ont remarqué que la laitue, se défend contre le stress en synthétisant des composés phénoliques qui protègent les plantes blessées contre les dommages causés par les micro-organismes phytopathogènes, et s'accumulent en tant que phytoalexines (Levin, 1976 ; Weisshaar et Jenkins, 1998 ; Harborne et Williams, 2000).

Selon Rhodes et Woollorton (1978), les végétaux subissent durant leur conservation, un stress qui entraîne des dérégulations métaboliques suite à l'accumulation d'intermédiaires toxiques dans la cellule végétale. Ce stress se traduit par l'apparition de surfaces de brunissement enzymatique (Lattanzio *et al.*, 1994 ; Aquino-Bolaños *et al.*, 2004), qui est associée à une augmentation de la teneur et de l'activité de la phénylalanine ammonialyase (première enzyme impliquée dans la synthèse des phényl propanoïdes) et de l'hydroxycinnamoyl quinate transférase (Jaakola, 2003 ; Montanari *et al.*, 2008).

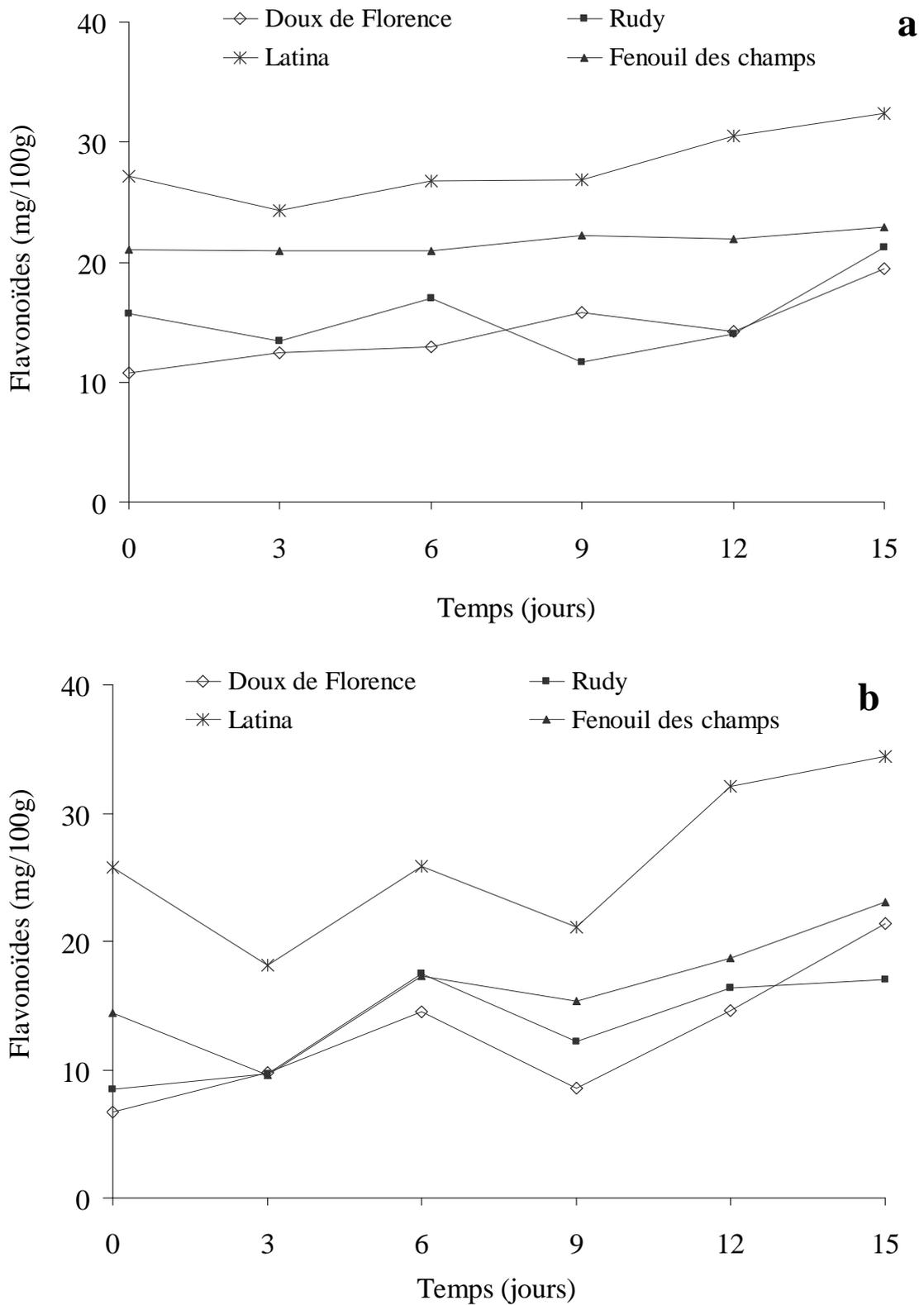


Figure 31: Evolution de la teneur en flavonoïdes dans les extraits aqueux (a) et les extraits méthanoliques (b) des variétés de fenouil conservées à 4 °C.

Après la récolte, les parois cellulaires se ramollissent suite à l'action d'enzymes endogènes, ce qui entraîne une élévation du taux d'extraction de composés phénoliques (Muñoz-Delgado, 1978 ; Zee *et al.*, 1991).

L'augmentation des teneurs en polyphénols et en flavonoïdes des quatre variétés de fenouil pourrait être due à une synthèse de *novo*, à l'augmentation du taux d'extraction suite au ramollissement des parois cellulaires ou à l'apparition de nouveaux groupements OH qui réagissent avec le réactif de Folin-Ciocalteu.

II. Mesure activité anti-oxydante

II.1. Activité antiradicalaire

Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) est un radical libre largement utilisé pour évaluer l'activité antioxydante. La méthode est basée sur la capacité des composés à agir en tant que piègeurs de radical en donnant un atome d'hydrogène (Conforti *et al.*, 2006).

Dans notre étude, tous les extraits (200µg/ml) piègent ce radical, mais avec des pourcentages différents (figure 32).

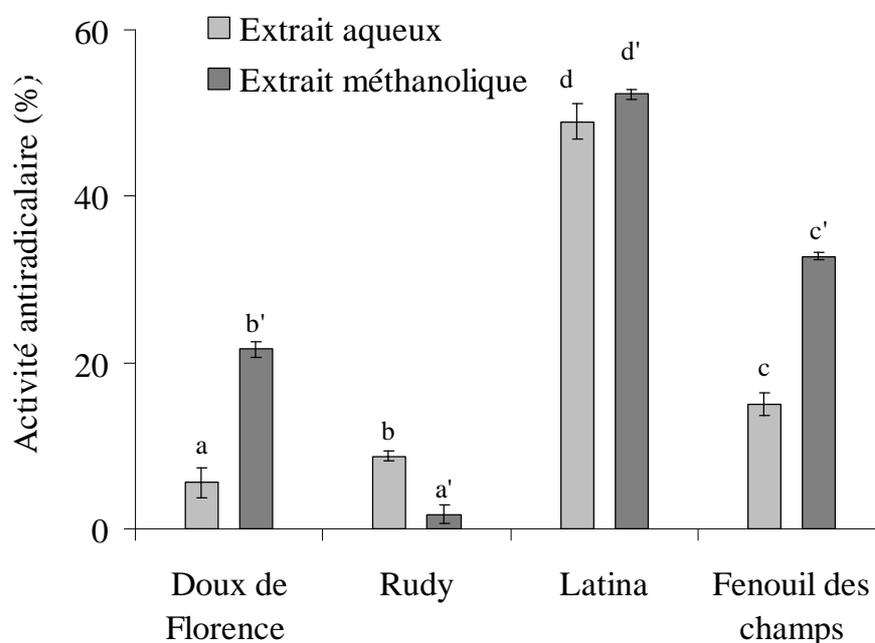


Figure 32 : Activité antiradicalaire des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

La meilleure activité antiradicalaire est celle de la variété Latina, avec 49% dans l'extrait aqueux et 52% dans l'extrait méthanolique. Le doux de Florence a montré la plus faible activité dans l'extrait aqueux (6%) et Rudy (2%) dans l'extrait méthanolique. La variation dans l'activité antiradicalaire est due à la quantité et /ou à la nature des substances antioxydantes présentes dans les extraits des différentes variétés.

Les concentrations obtenues pour une inhibition de 50% du radical DPPH sont de 31 µg/ml pour un extrait aqueux et 48µg/ml pour un extrait éthanolique (Conforti *et al.*, 2006) et 12 µg/ml pour un extrait aqueux (Mata *et al.*, 2007).

L'étude de Yoo *et al.* (2008) a montré que le fenouil a une activité antiradicalaire de 70% pour une concentration de 100 µg/ml. La variation de l'activité antioxydante de nos extraits et de ceux des ces auteurs est due à la différence dans les méthodes d'extraction, le solvant utilisé, de la méthode de mesure de cette activité et l'origine géographique.

Au cours de la conservation à 4°C, l'activité antiradicalaire de nos extraits augmente (figure 33). Après 15 jours de conservation, la variété Latina a montré une activité de 70% dans l'extrait aqueux et 85% dans l'extrait méthanolique. Les plus faibles activités sont celles du doux de Florence dans l'extrait aqueux (19 %) et de Rudy (7 %) dans l'extrait méthanolique.

II.2. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur est la capacité qu'a un extrait à donner un électron et à réduire le fer. De nombreux auteurs considèrent la capacité réductrice d'un composé comme indicateur significatif de son pouvoir antioxydant (Tepe *et al.*, 2005 ; Bourgou *et al.*, 2008).

La figure 34 montre que le meilleur pouvoir réducteur est celui de la variété Latina, avec des absorbances respectives de 0,6 et 0,4 dans les extraits aqueux et méthanolique pour une concentration de 2 mg/ml; le plus faible pouvoir réducteur est celui de la variété Rudy dans les extraits aqueux et méthanolique et du doux de Florence dans l'extrait aqueux (0,1).

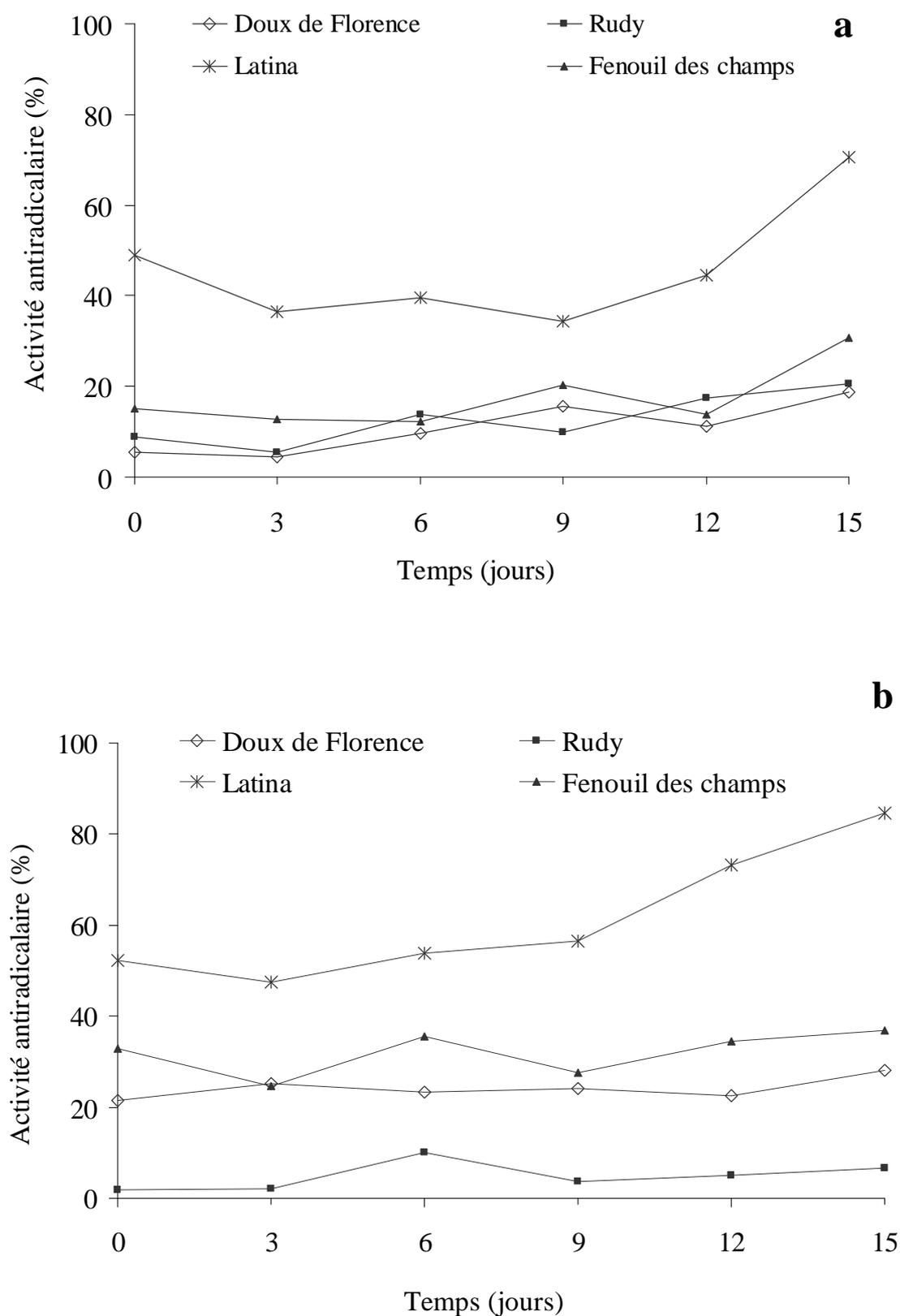


Figure 33 : Evolution de l'activité antiradicalaire des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b) des variétés de fenouil conservées à 4°C.

Les études menées par Gulçin *et al.* (2003) et Tepe *et al.* (2005) indiquent que le solvant d'extraction a une influence sur l'activité antioxydante des extraits. Pour l'activité antiradicalaire, les extraits aqueux et les extraits méthanoliques de fenouil ont montré une différence significative qui n'est pas le cas pour le pouvoir réducteur.

La glycosylation des flavonoïdes réduit leur activité anti-oxydante (Rice-Evans *et al.*, 1996). Selon Cai *et al.* (2004), il existe une relation entre le pouvoir anti-oxydant et la structure des composés phénoliques (nombre et position des groupements hydroxyles sur le noyau aromatique de la molécule, glycosylation et présence d'autres groupements donneurs de protons). En effet, les flavanols aglycones comme la quercétine, la myricétine et le kaempferol qui contiennent plusieurs groupements hydroxyles ont une activité antioxydante supérieure à celle de leurs dérivés glycosylés comme la rutine, la myricitrine et l'astragaline.

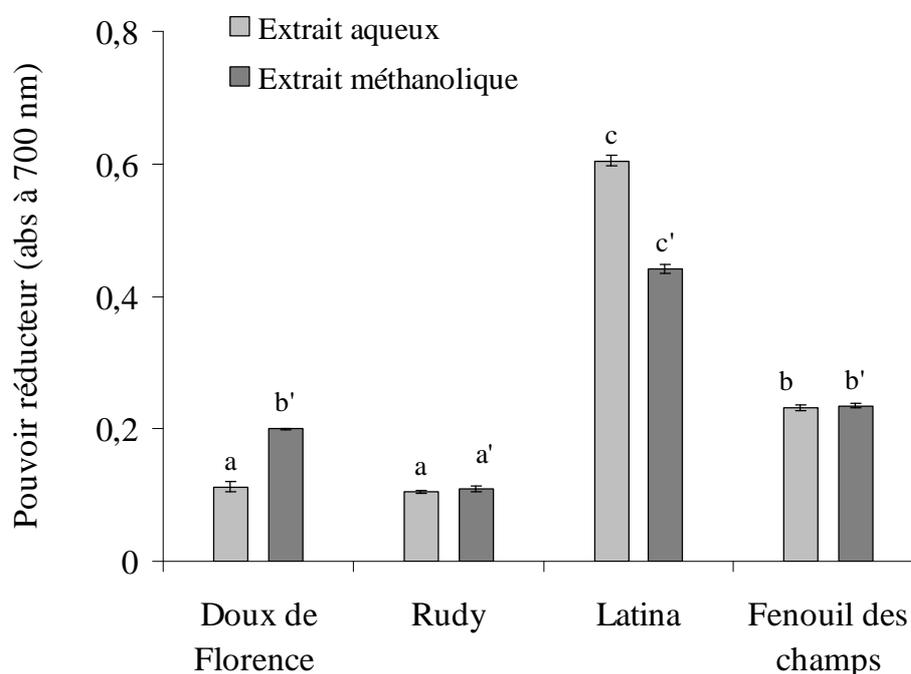


Figure 34: Pouvoir réducteur des variétés de fenouil.

Les résultats qui portent des lettres différentes sont significativement différents.

Le pouvoir réducteur augmente au cours de la conservation à 4°C (figure 35). Après 15 jours, le maximum a été enregistré dans l'extrait aqueux de la variété Latina (0,90) ; l'extrait méthanolique de la variété Rudy a le minimum d'absorbance (0,20).

Durant la conservation des légumes, les parois cellulaires perdent leur intégrité ce qui entraîne un brunissement, suite à l'oxydation des composés phénoliques (Lattanzio *et al.*, 1994). Selon Pinelo et ses collaborateurs (2004), cette oxydation s'accompagne de l'apparition de composés phénoliques hautement polymérisés qui ont une activité anti-oxydante supérieure à celle des composés phénoliques non oxydés. Durant l'oxydation des composés phénoliques, il y a formation de quinones douées d'une forte activité antiradicalaire (Shadyro *et al.*, 2007).

Chung et ses collaborateurs (2006) ont rapporté que l'activité antioxydante d'extraits de plantes peut être attribuée à la présence de composés ayant des groupements hydroxyles, à la structure moléculaire du composé et à la stabilisation du radical formé suite à un don d'hydrogène. L'augmentation de l'activité anti-oxydante, au cours de la conservation d'un végétal, est généralement attribuée à sa teneur en polyphénols (Shivashankara *et al.*, 2004).

Les composés phénoliques et les flavonoïdes semblent contribuer d'une façon importante à l'activité anti-oxydante (pouvoir réducteur et activité antiradicalaire) des extraits de fenouil. Les coefficients de corrélation entre cette classe de composés et le pouvoir réducteur sont significatifs (figures 36 à 39). La variété Latina ayant la teneur la plus élevée en polyphénols et en flavonoïdes présente la meilleure activité antioxydante. La faible teneur en polyphénols et de flavonoïdes dans les variétés doux de Florence et Rudy, s'est traduite par des activités anti-oxydantes faibles.

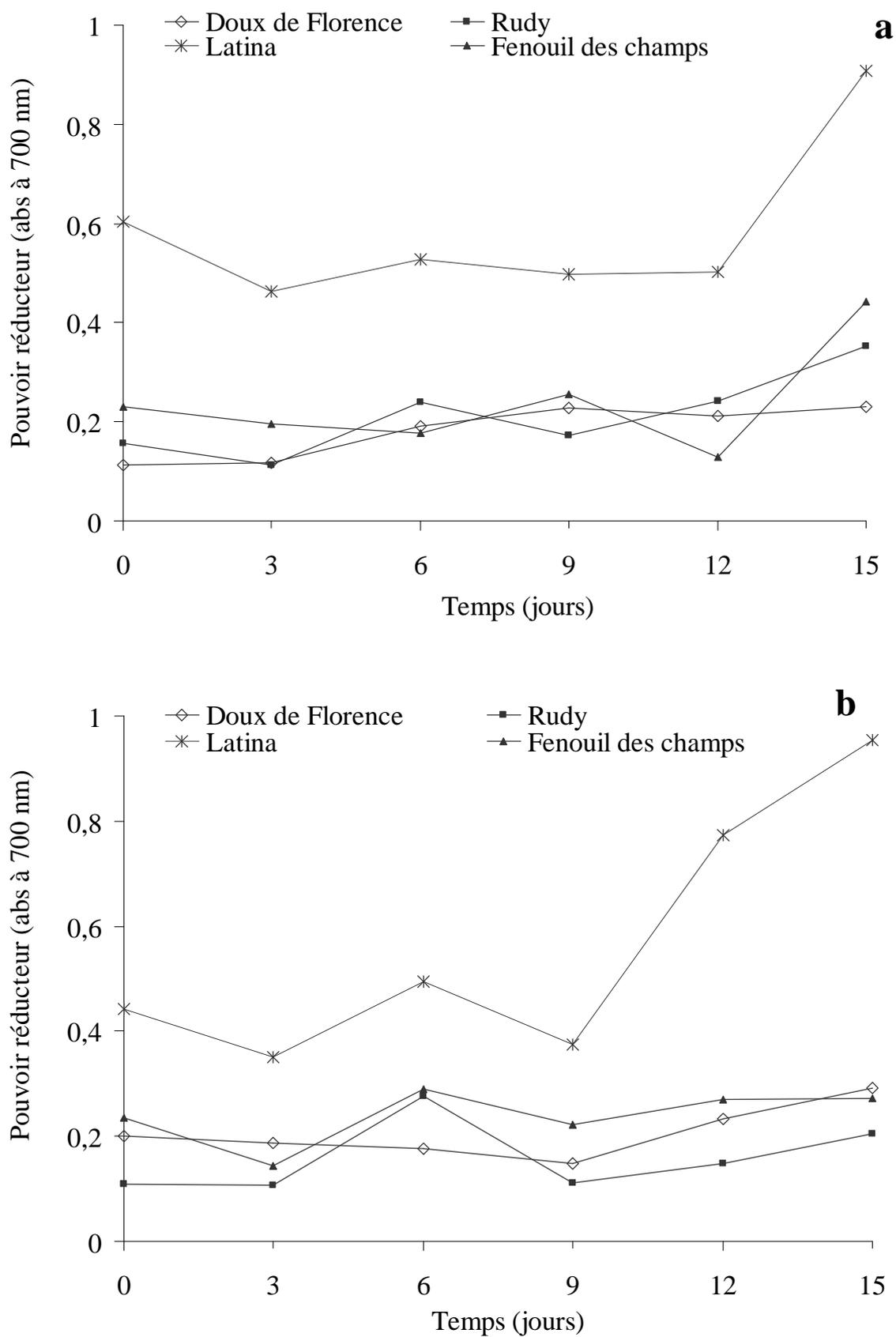


Figure 35: Evolution du pouvoir réducteur des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b) des variétés de fenouil conservées à 4°C.

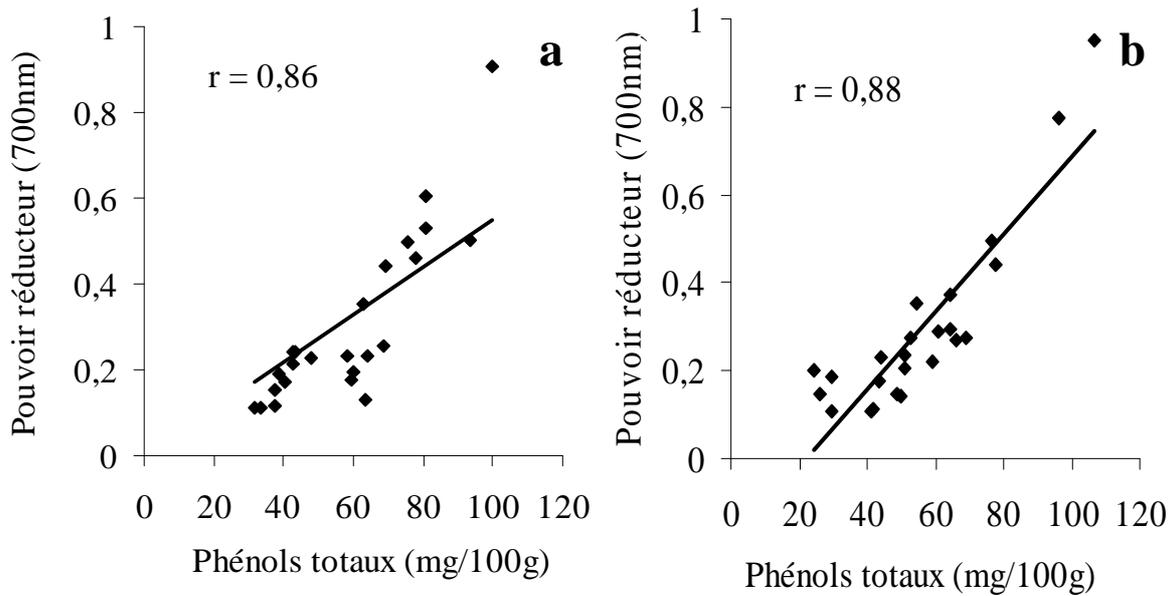


Figure 36: Corrélation entre la teneur en composés phénoliques et le pouvoir réducteur des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b).

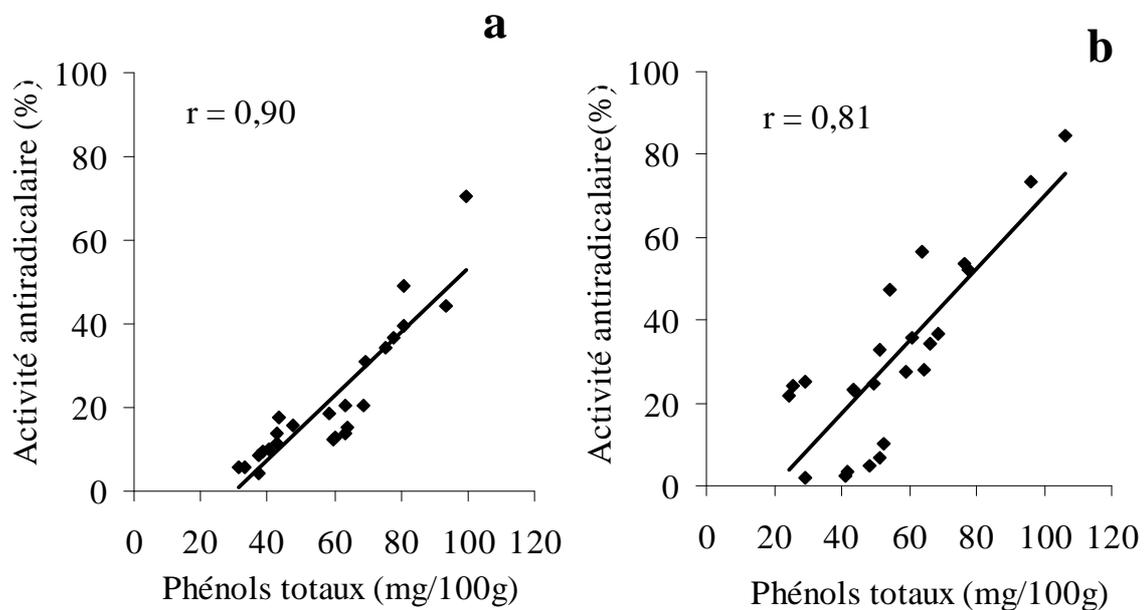


Figure 37: Corrélation entre la teneur en composés phénoliques et l'activité antiradicalaire des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b).

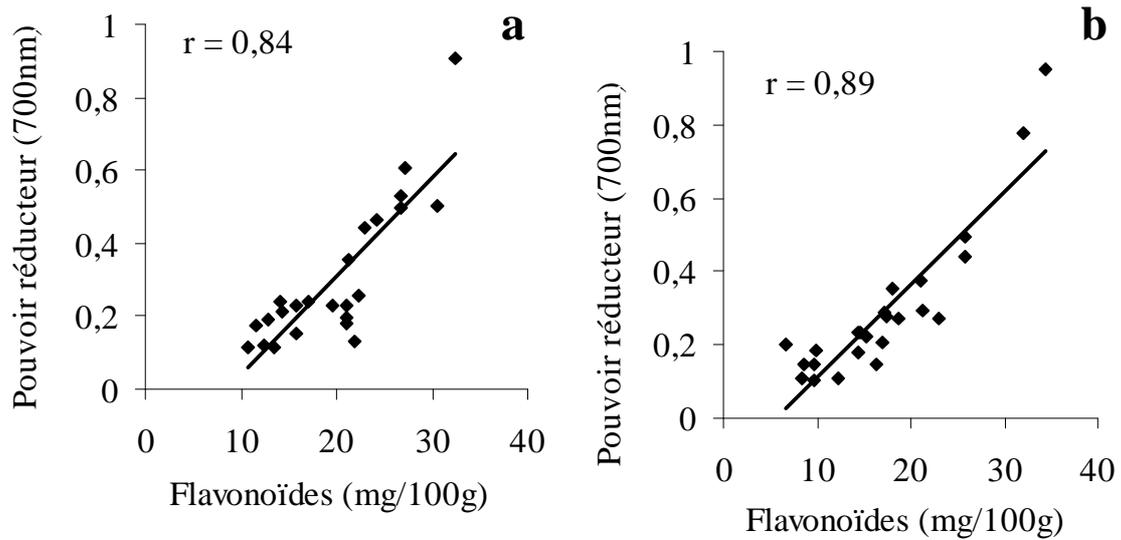


Figure 38: Corrélation entre la teneur en flavonoïdes et le pouvoir réducteur. des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b).

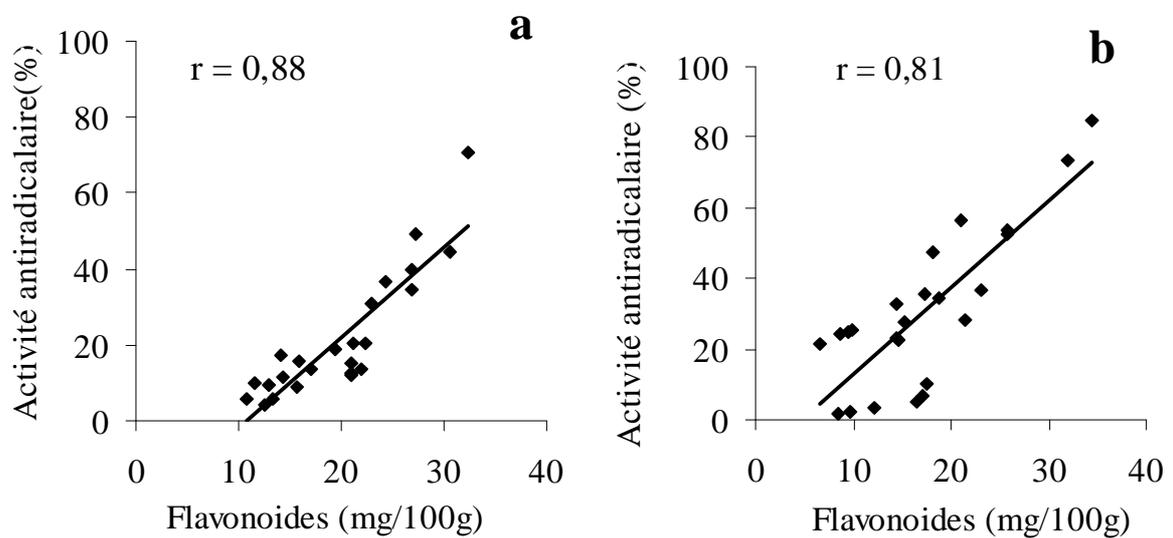


Figure 39: Corrélation entre la teneur en flavonoïdes et l'activité antiradicalaire des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b)

Il est difficile d'expliquer la relation existant entre les antioxydants et l'activité anti-oxydante d'un végétal en se basant sur la seule analyse quantitative, du fait qu'il existe une relation non seulement avec le taux d'antioxydants mais aussi de l'interaction entre eux et avec d'autres constituants (Yoo *et al.*, 2008).

Kähkönen *et al.* (1999) n'ont constaté aucune corrélation entre la teneur en polyphénols et l'activité antioxydante des plantes. Selon ces auteurs, la teneur en polyphénols ne prédit pas l'activité antioxydante du fait que différents composés phénoliques répondent différemment au dosage par la méthode de Folin-Ciocalteu, et que l'activité antioxydante d'un composé phénolique dépend de sa structure.

Nos résultats concordent avec ceux d'études menées sur plusieurs fruits et légumes (Karadenüz *et al.*, 2005 ; Verzelloni *et al.*, 2007 ; Malencic *et al.*, 2008), montrant l'existence d'une corrélation linéaire positive entre l'activité anti-oxydante et la teneur en polyphénols.

Les caroténoïdes, l'acide ascorbique et les chlorophylles ne montrent aucun effet sur l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanoliques ; ceci est dû au fait que les solvants utilisés ne permettent pas leur extraction ou à leur dégradation durant l'analyse.

Les deux méthodes de mesure de l'activité antioxydante montrent de bonnes corrélations positives (figure 40). Les coefficients de corrélations obtenus entre le pouvoir réducteur et l'activité antiradicalaire sont de 0,98 et 0,90 pour les extraits aqueux et les extraits méthanoliques, respectivement.

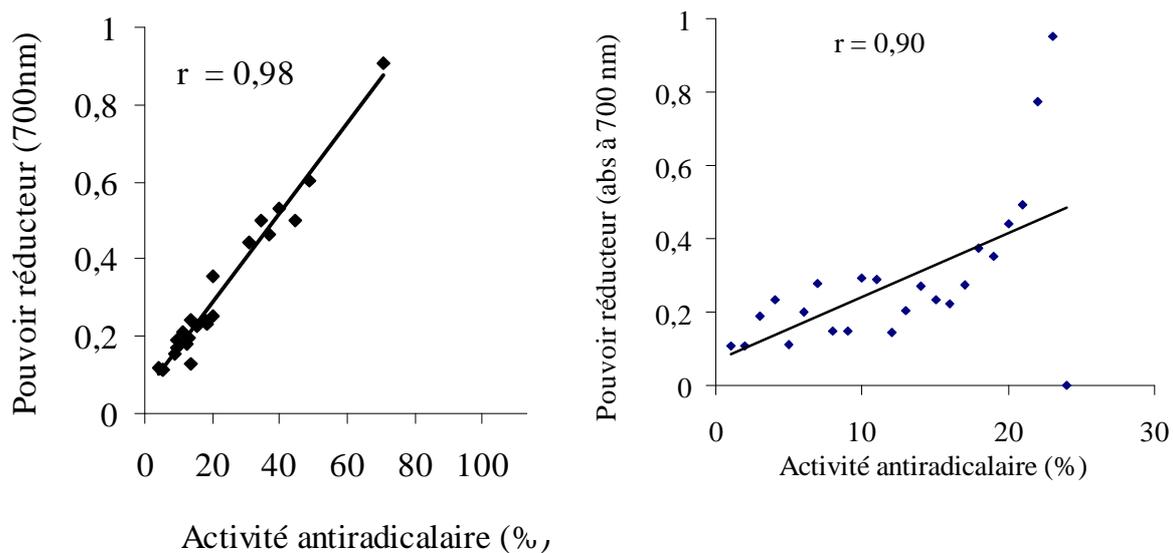


Figure 40 : Corrélation entre le pouvoir réducteur et l'activité antiradicalaire des extraits aqueux (a) et des extraits méthanoliques (b).

Conclusion

A coté des usages du fenouil en médecine traditionnelle, en particulier pour les nombreuses vertus de son huile essentielle, il est largement consommé en tant que légume par les populations méditerranéennes ; sa production durant une longue période de l'année, lui accorde un intérêt particulier dans notre régime alimentaire.

Notre étude a été consacrée à une comparaison de la teneur en antioxydants dont l'acide ascorbique, les caroténoïdes, les chlorophylles, les polyphénols et les flavonoïdes, et de l'activité anti-oxydante de quatre variétés de fenouil. L'évolution de ces constituants et de l'activité anti-oxydante au cours de la conservation à 4 °C a été également évaluée.

Le dosage de l'acide ascorbique révèle la richesse, de la variété Latina avec 7,7 mg/100g. La conservation à 4 °C a un effet négatif sur la teneur en acide ascorbique, dont la teneur diminue progressivement jusqu'à la disparition après 9 jours pour Latina et 15 jours pour Rudy.

Pour les caroténoïdes, le doux de Florence est la variété la plus riche avec 794 µg/100g. La conservation à 4°C entraîne une augmentation de la teneur en caroténoïdes de Rudy, tandis que les autres variétés ont des teneurs stables ou réduites.

Pour les chlorophylles *a* et *b*, le fenouil des champs est la variété la plus riche avec des teneurs respectives de 56 et 44 µg/100g. La conservation n'a aucun effet sur la teneur en chlorophylle *a* alors que la teneur en chlorophylle *b* diminue.

Les résultats de la présente étude révèlent la richesse de la variété Latina en substances antioxydantes, avec 81 mg/100g de composés phénoliques et 27 mg/100g de flavonoïdes dans l'extrait aqueux. Les teneurs en polyphénols et en flavonoïdes augmentent au cours de la conservation à 4°C ; au bout de quinze jours, les teneurs en composés phénoliques totaux augmentent de 9 % (extrait aqueux du fenouil des champs) à 162 % (extrait méthanolique du doux de Florence).

La mesure de l'activité antiradicalaire et du pouvoir réducteur révèle que la meilleure activité antioxydante est celle de la variété Latina. Cette activité augmente au cours de la conservation à 4°C pour les quatre variétés de fenouil étudiées.

La variété Latina, la plus riche en composés antioxydants (acide ascorbique, polyphénols et flavonoïdes) se caractérise par la meilleure activité antioxydante.

Des corrélations significatives, comprises entre 0,90 et 0,81 ont été établies entre la teneur en polyphénols et en flavonoïdes avec l'activité anti-radicalaire et le pouvoir réducteur des extraits aqueux et méthanoliques des variétés de fenouil.

Les résultats de la présente étude méritent d'être affinés, il serait intéressant :

- d'augmenter le nombre de variétés à analyser.
 - d'étudier d'autres paramètres de conservation (emballage l'atmosphère de stockage,...).
 - d'élargir l'échantillonnage pour déterminer l'effet de l'origine géographique.
- Et d'identifier les principes actifs responsables de l'activité anti-oxydante.

A

Abou Aziz A. B., El-Nabawy S. M. et Zaki H. A. 1975. Effect of different temperatures on the storage of papaya fruits and respirational activity during storage. *Scientia Horticulturae*. 3: 173-177.

Adisa V. A. 1986. The influence of molds and some storage factors on the ascorbic acid content of orange and pineapple fruits. *Food Chemistry*. 22: 139-146.

Alasalvar C., Al-Farsi M., Quantick P. C., Shahidi F. et Wiktorowicz R. 2005. Effect of chill storage and modified atmosphere packaging (MAP) on antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, phenolics and sensory quality of ready-to-eat shredded orange and purple carrots. *Food Chemistry*. 89: 69-76.

Aquino-Bolaños E. N. et Mercado-Silva E. 2004. Effects of polyphenol oxidase and peroxidase activity, phenolics and lignin content on the browning of cut jicama. *Postharvest Biology and Technology*. 33: 275-283.

Astorg P. 1997. Food carotenoids and cancer prevention: An overview of current research. *Trends in Food Science and Technology*. 8: 406-413.

B

Bahorun T. 1997. Substance naturelle active : La flore mauricienne , une source d'approchement visionnement potentielle. Food and Agricultural Research Council, Reedit, Mauritius. 83-94.

Basu T. K. et Donaldson D. 2003. Intestinal absorption in health and disease: micronutrients. *Best Practice and Research Clinical Gastroenterology*. 17(6): 957-979.

Berghold J., Eichmüller C., Hörtensteiner S. et Kräutler B. 2004 .Chlorophyll breakdown in tobacco: on the structure of two nonfluorescent chlorophyll catabolites. *Chemistry and Biodiversity*. 1:657-668.

Blokhina O., Virolainen E. et Fagersted K. V. 2003. Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review. *Annals of Botany*. 91: 179-194.

Böhm V., Fröhlich K., Laske G. et Hohbein J. 2006. Intestinal absorption of lycopene from different foods. 13th World Congress of Food Science and Technology. 25-29.

Borel P., Drai J., Faure H., Fayol V., Galabert C., Laromiguière M. et Le Moël G. 2005. Données récentes sur l'absorption et le catabolisme des caroténoïdes. *Annales de Biologie Clinique*. 63(2): 165-77.

Bors W., Michel C. et Stettmaier K. 1997. Antioxydant effects of flavonoids. British Library. 6:399-402.

Bourgou S., Ksouri R., Bellila A., Skandrani I., Falleh H. et Marzouk B. 2008. Phenolic composition and biological activities of Tunisian *Nigella sativa* L. shoots and roots. Comptes Rendus Biologies. 331(1): 48-55.

Bowers W. F. 1947. Chlorophyll in wound healing and suppurative disease. The American Journal of Surgery. 73(1): 37-50.

Britton G. 1983. The Biochemistry of natural pigments. Cambridge text in chemistry and biochemistry. Cambridge University Press. P366.

Brown J E., Khodr H., Hider R C. et Rice-Evans C. A. 1998. Structural dependence of flavonoid interactions with Cu²⁺ ions: implications for their antioxidant properties. Biochemical Journal. 330: 1173-1178.

Brown S. A., Towers G. H. N. et Chen D. 1964. Biosynthesis of the coumarins-V: Pathways of umbelliferone formation in *Hydrangea macrophylla*. Phytochemistry. 3: 469-476.

Bruneton J. 1999. Pharmacognosie phytochimie plantes médicinales. Édition Technique et Documentations. Pp 227-445.

Burdurlu H. S., Koca N. et Karadeniz F. 2006. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. Journal of Food Engineering. 74: 211-216.

Burton G.W. 1988. Antioxydant action of carotenoids. Journal of Nutrition. 119: 109-111.

C

Cai Y., Luo Q., Sun M. et Corke H. 2004. Antioxydant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer Life Sciences. 74: 2157-2184.

Calvo M. M. et Santa-Maria G. 2008. Effect of illumination and chlorophylls on stability of tomato carotenoids. Food Chemistry. 107 (4):1365-1370.

Causin H. F., Jauregui R. N. et Barneix A. J. 2006. The effect of light spectral quality on leaf senescence and oxidative stress in wheat. Plant Science. 171: 24-33.

Chinoy. J. J. 1984. The role of ascorbic acid in growth, differentiation, and metabolism of plants. Springer. p2.

Choi E. M. et Hwang J. K. 2004. Antiinflammatory, analgesic and antioxidant activities of the fruit of *Foeniculum vulgare*. Fitoterapia. 75 (6): 557-565.

Choi Y. J., Tomàs-Barberà F .A. et Saltveit M. E. 2005. Wound-induced phenolic accumulation and browning in lettuce (*Lactuca sativa* L.) leaf tissue is reduced by exposure to n-alcohols. *Postharvest Biology and Technology*. 37: 47-55.

Chung Y., Chien C., Teng K. et Chou T. 2006. Antioxidant and mutagenic properties of *Zanthoxylum alanthoides* Sieb and Zucc. *Food Chemistry*. 97:418-425.

Conforti F., Statti G., Uzunov D. et Menichini F. 2006. Comparative chemical composition and antioxidant activities of wild and cultivated *Laurus nobilis* L. leaves and *Foeniculum vulgare* subsp. *piperitum* (Ucria) coutinho seeds. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. 29 (10): 2056-2064.

Cotelle N., Benier J.H., Catteau J.P., Gaydou E. et Wallet J.C. 1995. Activité biologique de 24 flavones : inhibition de la xanthine oxydase et capture de radicaux libres. Edition INRA. P : 359-396.

Craig W. J. 1996. Phytochemicals: Gardiens of our health. *Vegetarian Dietetics. Journal of the American Dietetic Associations*. 5(3): S299 - S204.

Crété P. 1965. Systématique des angiospermes. Précis de botanique. Edition MASSON. PP 292-309.

Croteau R., Kutchan M.T., Lewis N.G., Buchanan B., Grissem W. et Jones R. 2002. Natural products (secondary metabolites). in. *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*, edited by American Society of Plant Physiologists. pp : 1250-1318.

D

Da Silva S. L., Da Silva A., Honório K. M., Marangoni S., Toyama M. H. et Da Silva A. B. F. 2004. The influence of electronic, steric and hydrophobic properties of flavonoid compounds in the inhibition of the xanthine oxidase. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 684:1-7.

Davies B .H ., Hallett C. J., London R. A. et Rees A. F.1974. The nature of β carotene. *Phytochemistry*. 13: 1209- 1217.

Dawson E. B., Evans D. R., Harris W .A., Teter M. C. et Mc Ganity W. J. 1999. The effect of ascorbic acid supplementation on the blood lead levels of smokers. *Journal of the American College of Nutrition*. 18(2): 166–170.

Dere S. ,Günes T. et Sivaci R. 1998. Spectrophotometric determination of chlorophyll - a, b and total carotenoid contents of some algae species using different solvents. *Turkish Journal Of Botany*. 22: 13-17.

des antioxydants en médecine humaine. *Medi-Sphere*. 73 : 1-4.

Dixon R. A. et Paiva N. L. 1995. Stress- induced phenylpropanoid metabolism. *The Plant Cell*. 7: 1085-1097.

Djeridane A., Yousfi M., Nadjemi B., Boutassouna D., Stocker P. et Vidal N. 2006. Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*. 97:654-660.

During A. et Harrison E. H. 2004. Intestinal absorption and metabolism of carotenoids: insights from cell culture. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 430: 77–88.

During A. et Harrison E. H. 2005. An in vitro model to study the intestinal absorption of carotenoids. *Food Research International*. 38: 1001–1008.

Dutta D., Chaudhuri U. R. et Chakraborty R. 2005. Structure, health benefits, antioxidant property and processing and storage of carotenoids. *African Journal of Biotechnology*. 4 (13): 1510-1520.

E

Escalona V. H., Aguayo E et Artés F. 2006. Quality changes of intact and sliced fennel stored under different atmospheres. *Postharvest Biology and Technology*. 41 (3): 307-316.

Es-Safi N.E., Ghidouche S. et Ducrot P. H. 2007. Flavonoids: Hhemisynthesis, reactivity, characterization and free radical scavenging activity. *Molecules*. 12: 2228-2258.

F

Faulks R M. et Southon S. 2005. Challenges to understanding and measuring carotenoid bioavailability. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1740: 95-100.

Favell D.J. 1998. A comparison of the vitamin C content of fresh and frozen vegetables. *Food Chemistry*. 62 (1): 5-64.

Ferrante A. et Maggiore T. 2007. Chlorophyll a fluorescence measurements to evaluate storage time and temperature of Valeriana leafy vegetables. *Postharvest Biology and Technology*. 45:73-80.

Ferruzzi M .G. et Blakeslee J. 2007. Digestion, absorption, and cancer preventative activity of dietary chlorophyll derivatives. *Nutrition Research*. 27(1):1-12.

Ferruzzi M. G. et Schwartz S. J. 2001. Overview of Chlorophylls in Foods. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. 1:1-9.

Ferruzzi M. G., Failla M. L. et Schwartz S. J. 2002. Sodium copper chlorophyllin: in vitro digestive stability and accumulation by Caco-2 human intestinal cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 2173- 2179.

Finkel T. 2003. Oxidant signals and oxidative stress. *Current Opinion in Cell Biology* .15:247–254.

Forster H.B., Niklas H. et Lutz S., 1980. Antispasmodic effects of some medicinal plants. *Planta Medica*. 40: 309-319.

G

Galgano F., Favati F., Lapelosa L., Albanese D. et Montanari L. 2002. Effect of chilling on the vitamin c content of fennel during storage. *Italian Journal of Food Science*. 2 (14): 167-173.

Gamet-Payrastre L., Manenti S., Gratacap M. P., Tulliez J., Chap H. et Payrastre B. 1999. Flavonoids and the inhibition of PKC and PI 3-kinase. *General Pharmacology*. 323 :279-286.

Gausson H., Leroy J.F. et Ozenda P. 1982. Angiospermes. *Précis de botanique. Végétaux supérieurs*. Pp : 201-473.

Ghedira K. 2005. Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. *Phytothérapie*. 4: 162-169.

Gil-Izquierdo A., Gil M.I., Conesa M. A. et Ferreres F. 2001. The effect of storage temperatures on vitamin C and phenolics content of artichoke *Cynara scolymus* L. heads. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2 :199-202.

Guillén M. D. et Manzanos M. J. 1996. A study of several parts of the plant *Foeniculum vulgare* as a source of compounds with industrial interest. *Food Research International*. 29(1): 85-88.

Guinard J. L. 1996. Métabolisme secondaire. In : « Biochimie végétale ». Ed Masson Paris. pp 169-192.

Gülçin I., Oktay M., Kireççi E. et Küfrevioğlu Ö.I. 2003. Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts. *Food Chemistry*. 83(3): 371-382.

Gutteridge J.M.C. 1993. Free radicals in disease processes: a compilation of cause and consequence. *Free Radical Research Communications*. 19: 141–158.

H

Haila K. 1999. Effects of carotenoids and carotenoid-tocopherol interaction on lipid oxidation in vitro. Academic dissertation, University of Helsinki. P 20–30.

Halliwell B. 2006. Phagocyte-derived reactive species: salvation or suicide? *TRENDS in Biochemical Sciences*. 31 (9): 509-515.

Halliwell B. 2007. Dietary polyphenols: Good, bad, or indifferent for your health? *Cardiovascular Research* .73: 341-347.

Halliwell B. et Gutteridge J. M. C. 1990. The antioxidants of human extracellular fluids. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 280: 1-8.

Harborne J. B. et M. Saleh N. A. 1971. Flavonol glycoside variation in fennel, *foeniculum vulgare*. *Phytochemistry*. 10: 399-400.

Harborne J. B. et Williams C. A. 2000. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*. 55: 481-504.

Havsteen B. H. 2002. The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacology and Therapeutics*. 96: 67-202.

Heim K. E., Tagliaferro A. R. et Bobilya D. J. 2002. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 13: 572-584.

Heller R. 1969. Nutrition et métabolisme. *Biologie végétale. Nutrition et métabolisme*. Paris, Masson. 578 p.

Hickey M. et King C. 1997. Common families of flowering plants. Cambridge University Press. pp 6-12.

Higashi-Okai K., Yamazaki M., Nagamori H. et Okai Y. 2001. Identification and antioxidant activity of several pigments from the residual green tea (*Camellia sinensis*) after hot water extraction. *Journal of University of Occupational and Environmental Health*. 23 (4): 335-344.

Hinneburg I., Dorman H. J. D. et Hiltunen R. 2006. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. *Food Chemistry*. 97: 122-129.

Hollman P.C.H., Hertog M.G.L. et Katan M.B. 1996. Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chemistry*. 57(4) :43-46.

Huang H.Y., Appel L. J., Croft K. D., Miller E. R., Mori T. A. et Puddey I. B. 2002. Effects of vitamin C and vitamin E on in vivo lipid peroxidation: results of a randomized controlled trial. *American Journal of Clinical Nutrition*. 76:549-555.

Hussein A., Odumeru J.A., Ayanbadejo T., Faulkner H., McNab W.B., Hager H. et Szijarto L. 2000. Effects of processing and packaging on vitamin C and b-carotene content of ready-to-use (RTU) vegetables. *Food Research International*. 33:131-136.

I

Iqbal K., Khan A. et Ali Khan Khattak M. M. 2004. Biological significance of ascorbic acid (vitamin c) in human health. *Pakistan Journal of Nutrition*. 3(1): 5-13.

Irvin H. M., Wiseman H. G., Shaw J. C. et Moore L. A.1953. The role of plant pigments in digestion trial studies. *Journal of Animal Science*. 12:541-551.

J

Jaakola L. 2003. Flavonoid biosynthesis in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.).OULU University Press.1-42.

Javidnia K., Dastgheib L., Mohammadi Samani S. et Nasiri A .2003. Antihirsutism activity of Fennel (fruits of *Foeniculum vulgare*) extract – A double-blind placebo controlled study. *Phytomedicine*. 10:455-458.

Johnston C. Rucker B.R., Suttie J.W. et McCormick D.B. 2001. Ascorbic acid. In *Handbook of vitamins*. Marcel Dekker, Inc. New York.529-553.

Jubert C. et Bailey G. 2007. Isolation of chlorophylls a and b from spinach by counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1140:95-100.

K

Kähkönen M P., Hopia A I., Vuorela H J., Rauha J.P, Pihlaja K., Kujala T S. et Heinonen M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.47: 3954-3962.

Karadenüz F., Burdurlu H. S., Koca N. et Soyer Y. 2005. Antioxidant activity of selected fruits and vegetables grown in Turkey. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 29: 297-303.

Kato M., Ikoma Y., Matsumoto H., Sugiura M., Hyodo H. et Yano M. 2004. Accumulation of carotenoids and expression of carotenoid biosynthetic genes during maturation in citrus fruit. *Plant Physiology*. 134: 824-837.

Klenner F.R. 1971. Observations on the dose and administration of ascorbic acid when employed beyond the range of a vitamin in human pathology. *Journal of Applied Nutrition*. 23:1-27

Kopsell D .A. et Kopsell D. E. 2006. Accumulation and bioavailability of dietary carotenoids in vegetable crops. *Trends in Plant Science*. 11 (10): 549-507

Koudela M. et Petříková K. 2008. Nutritional compositions and yield of sweet fennel cultivars – *Foeniculum vulgare* Mill. ssp. *vulgare* var. *azoricum* (Mill.) The Journal of Horticultural Science. (Prague). 35 (1): 1–6.

Krinsky N. I. 1989 .Antioxidant functions of carotenoids. *Free Radical Biology and Medicine*. 7: 617-635

Križman M., Baričević D. et Prošek M. 2007. Determination of phenolic compounds in fennel by HPLC and HPLC–MS using a monolithic reversed-phase column. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.43 (2): 481-485.

Kumar S. S., Shankar B. et Sainis K B. 2004. Effect of chlorophyllin against oxidative stress in splenic lymphocytes in vitro and in vivo *Biochimica et Biophysica Acta* .1672: 100–111.

L

Lanfer-Marquez U. M., Barros R. M. C. et Sinnecker P. 2005. Antioxidant activity of chlorophylls and their derivatives. *Food Research International*. 38: 885-891.

Lattanzio V., Cardinali A., Venere D., Linsalata V. et Palmieri S.1994. Browning phenomena in stored artichoke (*Cynara scolymus* L.) heads: enzymic or chemical reactions? *Food Chemistry*.50 (1): 1-7.

Le Tutour B., Benslimane F., Gouleau M.P., Gouygou J.P., Saadan B. et Quemeneur F. 1998. Antioxidant and pro-oxidant activities of the brown algae, *Laminaria digitata*, *Himantalia elongata*, *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus* and *Ascophyllum nodosum*. *Journal of Applied Phycology*. 19: 121-129.

Lee S. K. et Kader A. A. 2000. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology*. 20: 207-220.

Levin D. 1976. The chemical defenses of plants to pathogens and herbivores. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 7: 121-59.

Lindley M.G. 1998. The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables. *Trends in Food Science and Technology*. 9: 336- 340.

Lorentzen G. 1978. Food preservation by refrigeration, a general introduction. *International Journal of Refrigeration*. 1:13-26.

Luck M .R ., Jeyaseelan I . et Scholes R. A. 1995. Ascorbic acid and fertility. *Biology of Reproduction*. 52: 262-266.

M

Malenčić D., Maksimović Z., Popović M. et Miladinović J. 2008. Polyphenol contents and antioxidant activity of soybean seed extracts. *Bioresource Technology*. 99 : 6688-6691.

Mata A.T., Proenc C., Ferreira A. R., Serralheiro M. L. M., Nogueira J. M. F. et Araujo M. E. M. 2007. Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of five plants used as Portuguese food spices. *Food Chemistry*. 103: 778-786.

Matsuno M., Nagatsu A., Ogihara Y., Ellis B E. et Mizukami H. 2002. CYP98A6 from *Lithospermum erythrorhizon* encodes 4-coumaroyl-4P-hydroxyphenyllactic acid 3-hydroxylase involved in rosmarinic acid biosynthesis. *FEBS Letters*. 514: 219-224.

Mau J. L., Tsai S. Y., Tseng Y. H. et Huang S. J. 2005. Antioxidant properties of methanolic extracts from *Ganoderma tsugae*. *Food Chemistry*. 93: 641-649.

Mayer-Miebach E., Spieß W. E. L. 2003 . Influence of cold storage and blanching on the carotenoid content of Kintoki carrots. *Journal of Food Engineering*. 56: 211-213.

Miller N .J., Sampson J., Candeias L. P., Bramley P.M. et Rice-Evans C. A. 1996. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Letters* 384 240-242.

Montanari M., Degl'Innocenti E, Maggini R., Pacifici S., Pardossi A. et Guidi L. 2008. Effect of nitrate fertilization and saline stress on the contents of active constituents of *Echinacea Agustifolia*. *Food Chemistry*. 107: 1461-1466.

Muckensturm B., Foechterlen D., Reduron J. P., Danton P. et Hildenbrand M. 1997. Phytochemical and chemotaxonomic studies of *Foeniculum vulgare*. *Biochemical Systematics and Ecology*.25:353-358.

Muñoz-Delgado J.A. 1978. Progress in food science and technology in relation to refrigeration . *International Journal of Refrigeration*. 1:39-46

N

Nacz M et Shahidi F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of ChromatographyA* .1054: 95-111.

Nacz M. et Shahidi F. 2006. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence,extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* .41:1523–1542.

Naithani V., Nair S. et Kakkar P. 2006. Decline in antioxidant capacity of Indian herbal teas during storage and its relation to phenolic content. *Food Research International*. 39 : 176-181.

Namavar Jahromi B ., Tartifizadeh A .et Khabnadideh S. 2003. Comparison of fennel and mefenamic acid for the treatment of primary dysmenorrhea. *International Journal of Obstetrics and Gynecology*.80(2):153-157.

Nijveldt R .J., Nood E., Hoorn D., Boelens P.G., Norren K., et Leeuwen P. 2001. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *American Journal of Clinical Nutrition*. 74:418-425.

Noichinda S., Bodhipadma K., Mahamontri C., Narongruk T. et Ketsa S. 2007. Light during storage prevents loss of ascorbic acid, and increases glucose and fructose levels in Chinese kale (*Brassica oleracea var. alboglabra*). *Postharvest Biology and Technology*. 44: 312-315.

O

Olszanecki R., Kozlovski G. I. et Gryglewski J. 2002. Flavonoids and nitric oxide synthase. *Journal of Physiology and Pharmacology*. 53(4): 571.584.

Olthof M R., Hollman P. C. H., Buijsman M N.C.P., Amelvoort J. M. M. et Katan M. B.2003. Chlorogenic acid, Quercetin-3-Rutinoside and black tea phenols are extensively metabolized in humans. *Journal of Nutrition*.133 (6): 1806-1814.

Onyilagha J.C. et Grotewold E. 2004. The biology and structural distribution of surface flavonoids. *Recent Research and Development Plant Sciences*. 2:1-18.

Oyaizu M. 1986. Studies on products of browning reaction: antioxidative activity of products of browning reaction. *Japanese Journal of Nutrition*. 40 : 307-315.

Ozbek H., Ugras S., Dulger H., Bayram I., Tuncer, I., Ozturk G. et Ozturk A., 2003. Hepatoprotective effect of *Foeniculum vulgare* essential oil. *Fitoterapia*. 74 : 317-319.

P

Padda M. S. et Picha D. H. 2008. Effect of low temperature storage on phenolic composition and antioxidant activity of sweetpotatoes. *Postharvest Biology and Technology*. 47 :176-180.

Parejo I., Jauregui O., Nchez-Rabaneda F .S., Viladomat F., Bastida J. et Codina C. 2004. Separation and characterization of phenolic compounds in fennel (*Foeniculum vulgare*) using liquid chromatography-negative electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52: 3679-3687.

Parejo I., Viladomat F., Bastida J. et Codina C. 2004. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the analysis of antioxidative phenolic compounds in fennel using a narrow bore reversed phase C18 column. *Analytica Chimica Acta*.512 (2): 271-280.

Park K.K., Park J.H., Jung Y.J. et Chung W.Y. 2003. Inhibitory effects of chlorophyllin, hemin and tetrakis(4-benzoic acid) porphyrin on oxidative DNA damage and mouse skin inflammation induced by 12-*O*-tetradecanoylphorbol-13-acetate as a possible anti-tumor promoting mechanism. *Mutation Research* .542:89-97.

Parsons W. T. et Cuthbertson E. G. 2001. Noxious weeds of Australia, 2nd ed., CSIRO Publishing, Collingwood. Pp 167-172.

Peschel W., Sánchez-Rabaneda F., Diekmann W., Plescher A., Gartzía I., Jiménez D., Lamuela-Raventós R., Buxaderas S. et Codina C. 2006. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. *Food Chemistry*. 97(1):137-150.

Pietta P. et Simonetti P. Dietary Flavonoids and Interaction with Physiologic Antioxidants. *Antioxidant Food Supplements in Human Health*. 283-308.

Pietta P. G. 2000. Flavonoids as Antioxidants. *Journal of Natural Products*. 63 : 1035-1042.

Pincemail J., Meurisse M., Limet R. et Defraigne J. O. 1998 . Mesure et utilisation

Pinelo M., Manzocco L., Nuñez M. J., Nicoli M .C. 2004. Solvent effect on quercetin antioxidant capacity. *Food Chemistry*. 88 (2): 201-207.

Polyakov N .E ., Kruppa A. I., Leshina T V., Konovalova T A. et Kispert L. D. 2001. Carotenoids as antioxidants: Spin trapping EPR and optical study. *Free Radical Biology and Medicine*. 31(1): 43–52.

Poppel G .V. 1993. Carotenoids and Cancer: An update with emphasis on human intervention studies. *European Journal Canur* .9:1335-1344.

Puppo A. 1992. Effect of flavonoids on hydroxyl radical formation by fenton-type reactions ; influence of the iron chelator. *Phytochemistry*. 31 (1): 85-88.

R

Ren G., An K., Liao Y., Zhou X., Ca Y., Zhao H., Ge X., et Kuai B. 2007. Identification of a novel chloroplast protein atnyel1 regulating chlorophyll degradation during leaf senescence in arabidopsis. *Plant Physiology*. 144:1429-1441.

- Rhodes M. J. C. et Woollorton L. S. C. 1978. Changes in the activity of hydroxycinnamyl CoA:quinic acid hydroxycinnamyl transferase and in the levels of chlorogenic acid in potatoes and sweet potatoes stored at various temperatures. *Phytochemistry*. 17(8):1225-1229.
- Ribéreau-Gayon P. 1968. Notions générales sur les composés phénoliques. In : les composés phénoliques des végétaux. Edition Dunod. P 1-27.
- Ribéreau-Gayon P. 1982. Composés phénoliques. In : « Sciences et techniques du vin : Tome 1 : Analyse et contrôle des vins ». Ed. Dunod. pp. 477-521.
- Rice-Evans C A., Miller N J. et Paganga G. 1996. Free structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Radical Biology and Medicine*. 20 (7): 933-956.
- Rice-Evans C. 2004. Flavonoids and isoflavones (phytoestrogens): absorption, metabolism, and bioactivity. *Free Radical Biology and Medicine*. 36(7): 827 – 828.
- Richter G. 1993. Composés phénoliques. In « Métabolisme des végétaux : physiologie et biochimie ». Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes. pp. 317-339.
- Rijke E., Out P., Niessen W.M.A., Ariese F., Gooijer C. et Brinkman U. A. 2006. Analytical separation and detection methods for flavonoids. *Journal of Chromatography A*. 1112: 31-63.
- Robards K., Prenzler D. P., Tucker G., Swatsitang P. et Glover W. 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*. 66: 401-436.
- Rodriguez-Amaya D.B. 1997. Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed and stored food. USAID, OMNI Project, John Snow, Inc, Arlington, VA. 1– 63.
- Rodriguez-Amaya B. D. 2001. A guide to carotenoid analysis in foods. International Life Sciences Institute Press. 1-71.
- Rose R. C. et Bode A. M. 1993. Biology of free radical scavengers : an evaluation of ascorbate. *The Journal of the Federation of American Societies for Experimental Biology*. 7 : 1135-1142.
- Ruberto G., Baratta M.T., Deans S.G. et Dorman H.J.D., 2000. Antioxidant and antimicrobial activity of *Foeniculum vulgare* and *Crithmum maritimum* essential oils. *Planta Medica*. 66: 687–693.

S

Sass-Kiss A., Kiss J., Milotay P., Kerek M. M. et Toth-Markus M. 2005. Differences in anthocyanin and carotenoid content of fruits and vegetables. *Food Research International*. 38 : 1023-1029.

Scalbert A. et Williamson G. 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *Journal of Nutrition*. 130: 2073S-2085S.

Schoefs B. 2004. Determination of pigments in vegetables. *Journal of Chromatography A*. 1054: 217-226.

Scott K.J. et Rodriguez-Amaya D. 2000. Pro-vitamin A carotenoid conversion factors: Retinol equivalents. fact or fiction ? *Food Chemistry* .69: 125-127.

Setchell K.D.R. 2000. Absorption and metabolism of soy isoflavones-from food to dietary supplements and adults to infants. *Journal of Nutrition*. 130:654S-655S.

Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P., Ostrovskaya N. I., Kazem K. M., Hryntsevich I. B. et Alekseev A. V. 2007. Effects of quinones on free-radical processes of oxidation and fragmentation of hydroxyl-containing organic compounds. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 17: 6383- 6386.

Shivashankara K. S., Isobe S., Al-Haq M. I., Takenaka M. et Shina T. 2004. Fruit antioxidant activity, ascorbic acid, total phenol, quercetin, and carotene of Irwin mango fruits stored at low-temperature after high electric field treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52: 1281-1286.

Smirnoff N. 1996. The function and metabolism of ascorbic acid in plants. botanical briefing. *Annals of Botany*. 78: 661-669.

Soliman F. M., Shehata A .H., Khaleel A. E. et Ezzat S. M. 2002. An Acylated kaempferol glycoside from flowers of *Foeniculum vulgare* and *F. Dulce*. *Molecules*. 7 : 245.251.

Soobrattee M. A., Neergheen V. S., Luximon-Ramma A., Aruomab O. I. et Bahorun T. 2005. Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. *Mutation Research*. 579: 200-213.

Souci S. W., Fachmann W. et Kraut H. 1994. Feuille, tiges et fleurs. In : « La composition des aliments ». 5ème édition. Ed. CRC Press. P. 674.

Spichiger R.E., Figeat V.S.M. et Jeanmond D. 2002. Botanique systématique des plantes à fleurs. 2eme Edition. Presses polytechniques et universitaires. ROMANDES. Pp340-343.

Stahl W. et Sies H. 2003. Antioxidant activity of carotenoids. *Molecular Aspects of Medicine*. 24: 345-351.

Stahl W., Berg H., Arthur J., Bast A., Dainty J., Faulks R. M., Geartner C., Haenen G., Hollman P., Holst B., Kelly F. J., Polidori M. C., Rice-Evans C., Southon S., Vliet T., Vřina-Ribes J., Williamson G. et Astley S. B. 2002. Bioavailability and metabolism. *Molecular Aspects of Medicine*. 23: 39-100.

T

Tanira M.O.M., Shah A.H., Mohsin A., Ageel A.M. et Qureshi, S., 1996. Pharmacological and toxicological investigations on *Foeniculum vulgare* dried fruit extract in experimental animals. *Phytotherapy Research*. 10:33–36

Tavarini S., Degl'Innocenti E., Remorini D., Massai R., Guidi L. 2008. Antioxidant capacity, ascorbic acid, total phenols and carotenoids changes during harvest and after storage of Hayward kiwifruit. *Food Chemistry*. 107: 282-288.

Tepe B., Daferera D., Sokmen A., Sokmen M. et Polissiou M. 2005. Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller (Lamiaceae). *Food Chemistry*. 90 :333–340.

Teuscher E., Anton R. et Lobstein A. 2005. Plantes aromatiques, épices, aromates, condiments et huiles essentielles. Edition techniques et documentation. Lavoisier Paris. P236.

Tirilly Y. et Bourgeois C.M. 1999. Technologie des légumes. Edition technique et documentation, Paris. P107.

Toms-Barberán F. A. et Espín J. C. 2001. Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 81:835-876.

Toor R. K. et Savage G. P. Changes in major antioxidant components of tomatoes during post-harvest storage. 2006. *Food Chemistry*. 99 (4):724-727.

Tudela J. A., Espín J. C. et Gil M. I. 2002. Vitamin C retention in fresh-cut potatoes. *Postharvest Biology and Technology*. 26(1): 75-84.

Tyssandier V., Lyan B. et Borel P. 2001. Main factors governing the transfer of carotenoids from emulsion lipid droplets to micelles. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1533: 285-292.

V

Veltman R. H., Kho R. M., Van Schaik A. C. R., Sanders M. G. et Oosterhaven J. 2000. Ascorbic acid and tissue browning in pears (*Pyrus communis* L. cvs Rocha and

Conference) under controlled atmosphere conditions. *Postharvest Biology and Technology*. 19 :129-137.

Vercauteren J. Chez C. et Triaud J. 1998. Polyphenols 96, 18th international conference on polyphénols. INRA. p 32-33.

Verzelloni E., Tagliazucchi D. et Conte A. 2007. Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar. *Food Chemistry*. 105 : 564-571.

W

Wang SY. et Jiao H. 2000. Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals , hydrogen peroxide, hydroxyl radical, and singlet oxygene. *Journal of Agricultural and Food chemistry*. 48:5677-5684.

Weisshaar B. et Jenkins G. 1998. Phenylpropanoid biosynthesis and its regulation. *Current Opinion in Plant Biology*. 1: 251-257.

Williams R. J., Spencer J.P. E. et Rice-Evans. C. 2004. Flavonoids: Antioxidants or signalling molecules? Flavonoids and Isoflavones (Phytoestrogens): Absorption, Metabolism, and Bioactivity. *Free Radical Biology and Medicine*. 36 (7): 838-849.

Winkel-Shirley B. 2002. Biosynthesis of flavonoids and effects of stress. *Current Opinion in Plant Biology*. 5: 218-223.

Wojdyło A., Oszmiański J. et Czemerys R. 2007. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*. 105: 940-949.

Wong P.Y.Y. et Kitts, D.D. 2006. Studies on the dual antioxidant and antibacterial properties of parsley (*Petroselinum crispum*) and cilantro (*Coriandrum sativum*) extracts. *Food Chemistry*. 97: 505-515.

Woodall A. A., Lee S. W. M., Weesie R J., Jackson M J. et Britton G. 1997. Oxidation of carotenoids by free radicals: relationship between structure and reactivity. *Biochimica et Biophysica Acta* .1336: 33–42.

Y

Yoo K. M., Lee C. H., Lee H., Moon B. et Lee. C Y. 2008. Relative antioxidant and cytoprotective activities of common herbs. *Food Chemistry*. 106: 929-936.

Z

Zee J. A., Carmichael L., Codere D., Poirier D. et Fournier M. 1991. Effect of storage conditions on the stability of vitamin c in various fruits and vegetables produced and consumed in Quebec. *Journal of Food Composition and Analysis*. 4: 77-86.

Zeller A. et Rychlik M. 2006. Character impact odorants of fennel fruits and fennel tea. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* .54 : 3686-3692.

Zümreoglu-Karan B. 2006. The coordination chemistry of Vitamin C: An overview. *Coordination Chemistry Reviews*. 250(17-18): 2295-2307.

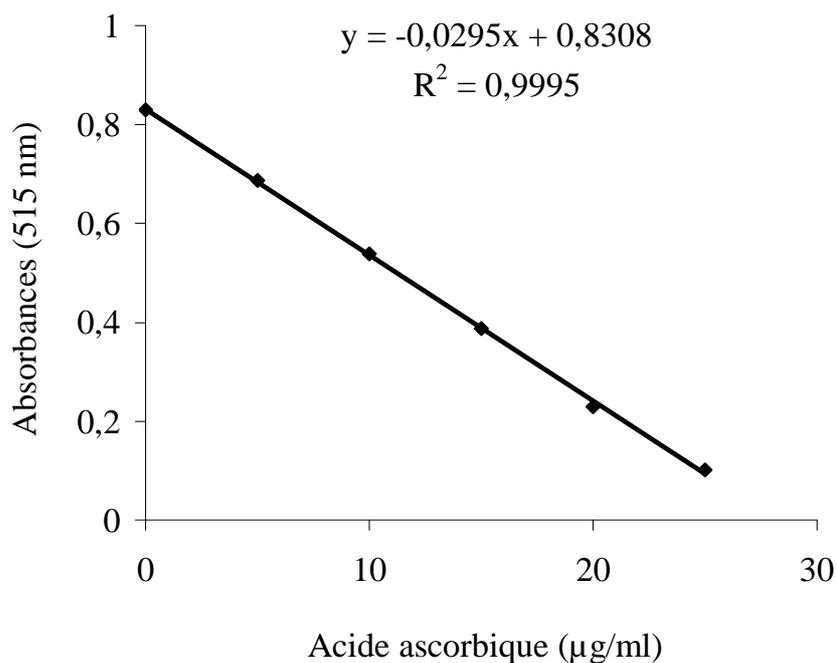


Figure 1 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'acide ascorbique.

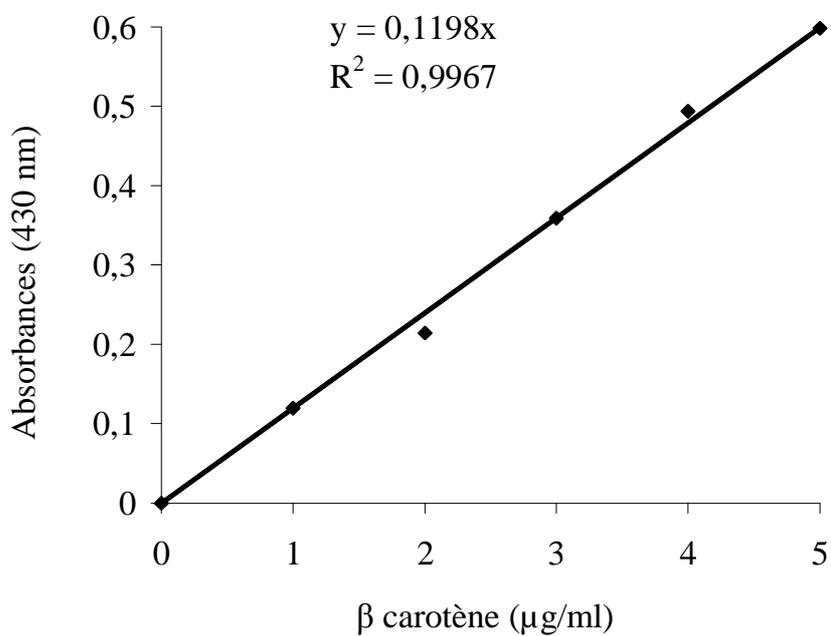


Figure 2 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des caroténoïdes.

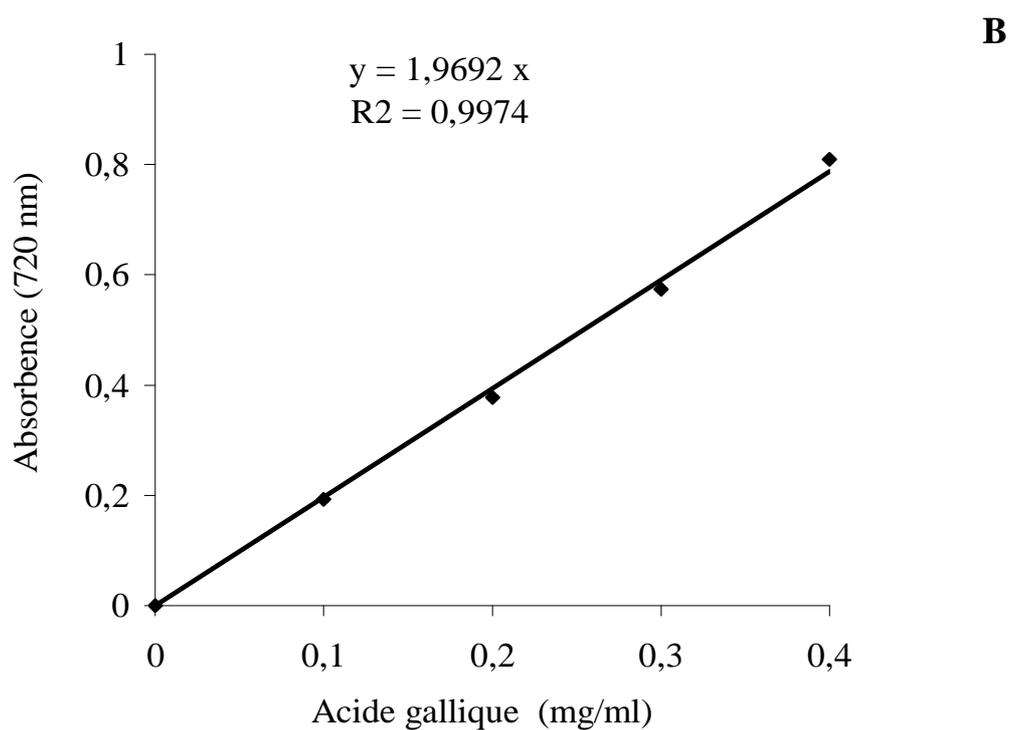
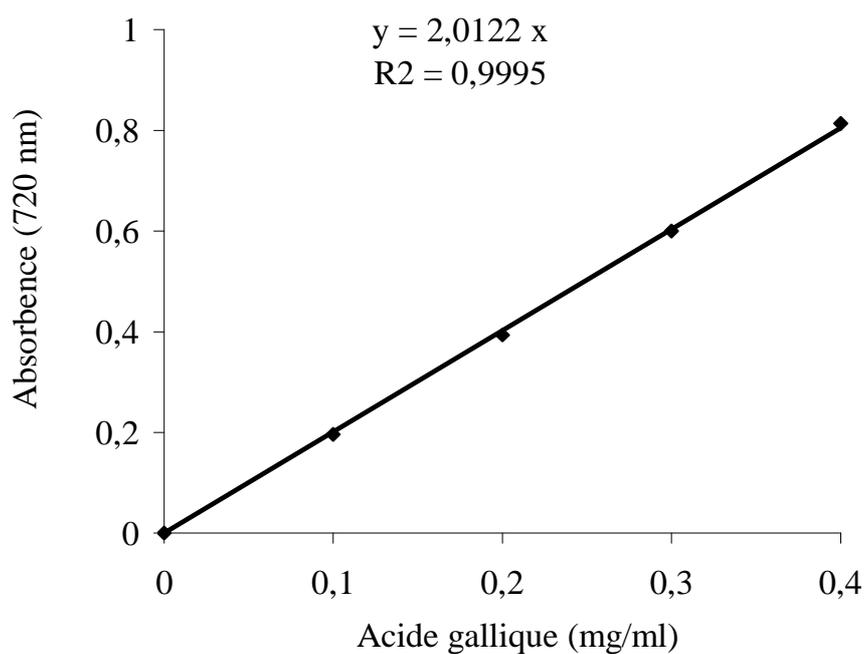


Figure 3 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques, **A)** : Extrait aqueux .**B)** Extrait méthanolique

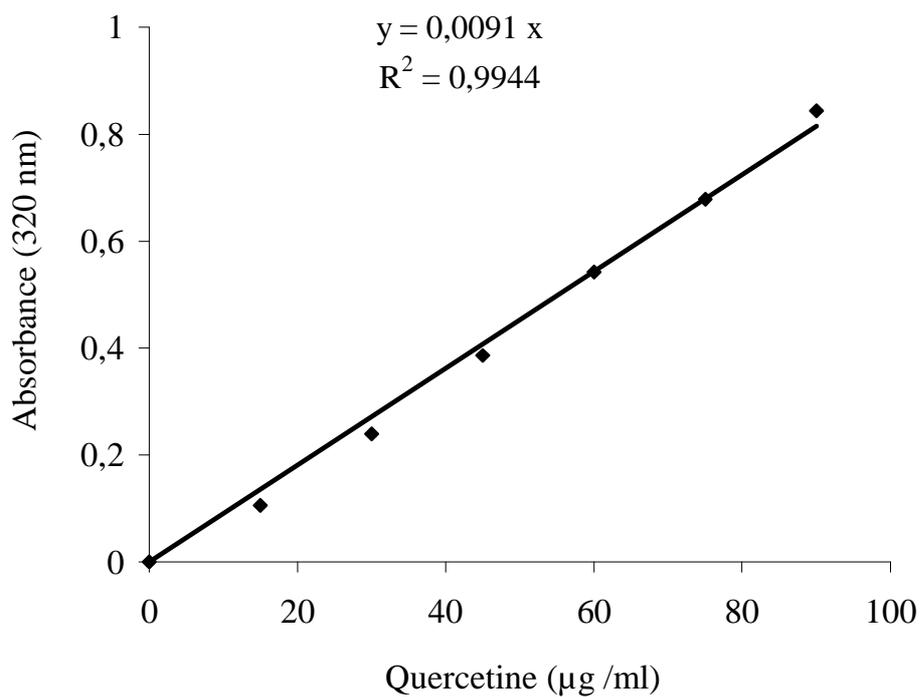


Figure 3 : Courbe d'étalonnage des flavonoïde.