

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

Mme BOUCHRA SAYED AHMAD

le lundi 15 janvier 2018

Titre :

Etude de l'agroraffinage de graines d'Apiaceae, Lamiaceae et Chenopodiaceae pour la production de molécules biosourcées en vue d'application en industrie cosmétique

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. OTHMANE MERAH

MME ZEINAB SAAD

Rapporteurs :

M. DOUADI KHELIFI, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

Mme NADA ALAAEDDINE, UNIVERSITE ST JOSEPH DE BEYROUTH

Membre(s) du jury :

M. HASSAN RAMMAL, UNIVERSITE LIBANAISE BEYROUTH, Président

M. ELIAS BEYDOUN, UNIVERSITE AMERICAINE DE BEYROUTH, Membre

Mme JAZIA SRITI, CENTRE TECHNOPOLE DE BORJ CEDRIA, Membre

Mme MARTINE URRUTIGOITY, INP TOULOUSE, Membre

Mme ZEINAB SAAD, UNIVERSITE LIBANAISE BEYROUTH, Membre

M. OTHMANE MERAH, INP TOULOUSE, Membre



Dedication

I have been blessed in many ways, but one of the blessings that I make sure to count twice is my family. This thesis is dedicated to my mother, father and brothers. You have been my constant support since before I can even remember. I owe you the world for that.

Baba, I just want you to be proud and happy…

Acknowledgment

First of all I would like to thank to my promotor, M. Akram Hijazi, for his endless guidance during my research and study at the Lebanese University. I appreciate all his contributions of time, ideas, and funding to make my Ph.D. experience productive and stimulating. The joy and enthusiasm he has for his research was contagious and motivational for me, even during tough times in the Ph.D. pursuit. He showed me how to dissect the challenges into as many different ways as possible and to look at them from different angles. This thesis would not have been possible without your extraordinary support. I owe you lots of gratitude for having shown me how to be an ideal scientist, a good supervisor and a kind person.

I want to acknowledge my supervisors, M. Othmane Merah and Mme Zeinab Saad, for their enthusiasm, guidance, and unrelenting support throughout this process. Their observations and comments helped me to establish the overall direction of the research and to move forward with investigation in depth. They have routinely gone beyond their duties to fire fight my worries and concerns and have worked to instill great confidence in my work.

Similar, profound gratitude goes to my co-supervisor M. Thierry Talou for giving me the opportunity to start my Ph.D. thesis at the laboratory of agro-industrial chemistry (LCA), INP-ENSIACET, Toulouse, France. Thank you for all the advices, ideas, moral support, kindness and patience in guiding me through this project. Your wealth of knowledge in the field of agro-refining of aromatic plant is truly inspiring. Thank you for giving me the opportunity to grow in this field of research and for providing me several opportunities of international conferences and internships.

I also want to take a moment to thank my committee members, M. Hassan Rammal, M. Douadi Khelifi, Mme Jazia Sriti, M. Elias Baydoun, Mme Martine Urrutigoïty and Mme Nada Alaaedine. Thank you for investing time and providing interesting and valuable remarks and feedback. I am honored that you have accepted to be on my committee.

Special mention goes to Martine Urrutigoïty (Laboratoire de chimie de coordination (LCC), INP-ENSIACET, Toulouse). Extremely knowledgeable in fine chemistry, helpful, kind and friendly, you are one of my great examples. My work with you has been an amazing experience, thanks for helping me enormously with the catalytic hydrogenation of amaranth oil and for your time and encouragement.

I extend my sincere gratitude to Philippe Evon and Laurent Labonne (AGROMAT, INP-ENSIACET, Tarbes, France) for your cooperation and for sharing your expertise in fiberboards manufacturing. Thank you also for your compassion and hospitality every time I came to Tarbes.

I greatly appreciate the support received through the collaborative work undertaken with the Department of food technology, Latvia University of Agriculture, Jelgava, Latvia. Thank you Zanda Kruma, Evita Straumite and Martins Sabovics for making those months of food applications all the more interesting. I am grateful also for your hospitality and for always making me feel so welcome. I had a great stay in Jelgava thanks to you.

I would like to thank the administrative and technical staff members of LCA and PRASE, Muriel Cerny, Didier Nicolas, Didier Dangla, Romain Armengau and Zahraa Kataya, who have been kind enough to advise and help in their respective roles.

All my lab buddies at the LCA made it a convivial place to work. In particular, I would like to thank my office-mates Maria Antonieta Anaya Castro, Francisco Vasquez and Clément Giry for providing a stimulating and fun filled environment. Dear Maria, I will never forget the delicious walnut pie for my birthday. Francisco, thank you for making life fun while working. I would like to thank also my colleagues, Sara Obeid (my daily coffee-break partner with the special 'galette'), Esaïe Kouassi, Gré Véronique Douniama-Lonn, Jesus Villalobos Garcia, Kamel Zemour, Monica Fong Lopez, Pablo Lopez-Hurtado and Sarah Grivot, my time at the laboratory was made enjoyable due to you. Thanks for the friendship and memories.

My time in Toulouse was amazing thanks to many friends and groups that became a part of my life. I am indebted to all my Lebanese friends who opened their houses to me and who were always so helpful in numerous ways. Amar, Mouin, Mahmoud, Mariam, Alaa, Raghda, Ali, Hussein N. and Majida, thank you all for your unconditional friendship throughout these years, for making me feel at home in Toulouse and for a lifetime of memories – you are the best! I also owe my sincere thanks to my 'Tripode C' friends in Toulouse and the ERASMUS family in Jelgava, Rajaa, Asma, Imène, Hind, Laura, Leila, Aray, Makos and many others, we did a lot together. We shared many things; our evenings, foods, rooms, etc. but most of all we shared our little secrets and a lot of unforgettable moments. Much gratitude goes to Najwa, Hussein K., Rana, Suzane, Sally and Razane, your unwavering support, friendship, sense of humor and your constant encouragement was more valuable than you could ever imagine.

Finally, I am extremely grateful to my parents for their love, prayers, patience, caring and sacrifices. I have made it this far because of you, thank you for offering me encouragement and support in all my endeavors and for preparing me to face the challenges with faith and humility. I also want to thank my brothers: Hassan and Mohamad, whom I can't force myself to stop loving. Thank you for your love, for believing in me and being there for practical and emotional support in all those things of life beyond doing a Ph.D. I know I always have my family to count on when times are rough.

Abstract

In an age where the risk of environmental degradation have become more apparent due to a combination of several factors including the sheer rise of world population, consumption, industrial activity, etc. With regard to this and since the concept that consumers share responsibility for pollution and resources depletion and their cost has been increasingly believed, the implementation of renewable resources in industrial processes could be a decisive key. Renewability, recyclability, sustainability, biodegradability are the basic concepts on which we can rely to make a difference in the environment today and tomorrow. In this context, a new biorefinery approach was developed in this thesis and applied to five plant species belonging to 3 different plant families (*Foeniculum vulagre*, *Cuminum cyminum* and *Carum carvi* (Apiaceae family), *Salvia hispania* (Lamiaceae family) and *Amaranthus cruentus* (Amaranthaceae family). These species share a common characteristic, they can be defined as Aroma Tincto Oleo Crops (ATOC) as they are a source of both vegetable oil and essential oil or color. Our aim is thus to determine the biological and technological feasibility of application of ATOC-biorefinery concept based on the development, optimization and production of new bio-based products, biosourced molecules and other innovative technologies. Our study focus on the evaluation of major various parameters influencing oil's yield and quality in ATOC seeds including their geographic origins and extraction process, and their impact on biological activity of residues extracts. The feasability of valorization of oils in cosmetic industry applications as (i) additive in moisturizing cream formulas was assessed. Moreover, the usefulness of residual cake as (ii) substrate for agromaterial manufacturing by thermopressing or as (iii) ingredient in whole wheat bread formulations was stated.

Keywords: bio-refining, Apiaceae, Lamiaceae, Chenopodiaceae, biosourced molecules, cosmetic industry.

Résumé

La croissance démographique, la consommation incontrôlée des ressources naturelles ainsi que l'activité industrielle jouent un rôle déterminant dans la dégradation de l'environnement mondial. A ce sujet et en se basant sur le concept que les consommateurs partagent la responsabilité de la pollution et de l'épuisement des ressources et leur coût, la mise en œuvre des ressources renouvelables dans les processus industriels apparait comme une clé décisive. La renouvelabilité, la recyclabilité, la durabilité, la biodégradabilité sont les concepts de base sur lesquels nous pouvons compter pour protéger la nature et l'environnement. Dans ce contexte, une nouvelle approche de la bioraffinage a été développée dans cette thèse, elle a été appliquée à cinq espèces appartenant à 3 familles différentes (*Foeniculum vulagre*, *Cuminum cyminum* and *Carum carvi* (Apiaceae), *Salvia hispania* (Lamiaceae) et *Amaranthus cruentus* (Amaranthaceae)). Ces espèces partagent une caractéristique commune, elles peuvent être définies comme Aroma Tincto Oleo Crops (ATOC) puisqu'elles sont une source d'huile végétale et d'huile essentielle (ou de colorant). Notre objectif est donc de déterminer la faisabilité biologique et technologique de l'application du concept ATOC-bioraffinage basé sur le développement, l'optimisation et la production de nouveaux produits biologiques, des nouvelles molécules biosourcées et d'autres technologies innovantes. Notre étude met l'accent sur l'évaluation de divers paramètres influençant le rendement et la qualité de l'huile dans les graines d'ATOC, y compris leurs origines géographiques et le procédé d'extraction, et leur impact sur l'activité biologique des extraits de résidus. La valorisation des huiles pour des applications dans l'industrie cosmétique a été realisée en les utilisant comme (i) additifs dans des formulations de crème hydratante. De plus, l'utilité du tourteau d'extraction comme (ii) substrat pour la fabrication d'agromatériaux par thermopressage et comme (iii) un ingrédient dans des formulations de pain de blé entier a été examinée.

Mots-clé : bioraffinage, Apiaceae, Lamiaceae, Chenopodiaceae, molécules biosourcées, industrie cosmétique.

Listes des abréviations

ABTS	Acide 2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)
ADF	Acid detergent fiber
AGMI	Acide gras monoinsaturé
AGPI	Acide gras polyinsaturé
AGS	Acide gras saturé
BHA	Hydroxyanisole butylé
BHT	Hydroxytoluène butylé
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CAE	Acide caféique équivalent
cfu/mL	Unités de colonies formés / millilitre
CG-SM	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
CMI	Concentration minimale inhibitrice
CMB	Concentration minimale bactéricide
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
daN	Décanewton
DPPH	2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical
E_f	Module d'élasticité en flexion
EQ	Equivalent quercétine
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
EAG	Equivalent acide gallique
FID	Flame ionization detector
FRAP	Ferric reducing/antioxidant power
GC-FID	Gas chromatography-flame ionization detector
HR	Humidité relative
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Indice de rétention
K	Résilience transversale
LDL	low density lipoprotein
MS	Matières sèches
MPa	Mégapascal
NDF	Neutral detergent fiber
σ_{rf}	Rupture en flexion

Ru	Rutine
TBME	Tert-butyl methyl ether
TEAC	Trolox equivalent antioxidant capacity
TFC	Total flavonoid content
TMSH	Trimethylsulfonium hydroxide
TPC	Total phenolic content
TR	Temps de rétention
TS	Taux de gonflement
WA	Taux d’absorption d'eau

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES 7

1.1 LE CONCEPT DE BIORAFFINAGE 7
1.2 LES SYSTEMES DE BIORAFFINERIE 8
1.2.1 LE BIORAFFINAGE LIGNOCELLULOSIQUE 8
1.2.2 LE BIORAFFINAGE CEREALIER 9
1.2.3 LE BIORAFFINAGE VERT 10
1.2.4 LE BIORAFFINAGE OLEAGINEUX 10
1.2.5 BIORAFFINAGE DES AROMA TINCTO OLEO CROPS (ATOC) 11
1.3 LES HUILES VEGETALES 12
1.3.1 METHODES D'EXTRACTION 13
1.3.2 LES ACIDES GRAS 14
1.3.3 LES PHYTOSTEROLS 15
1.4 LES HUILES ESSENTIELLES 17
1.4.1 METHODES D'ISOLATION 17
1.4.2 CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE 18
1.5 LES COMPOSES PHENOLIQUES 19
1.5.1 LES FLAVONOÏDES 20
1.5.2 LES ACIDES PHENOLIQUES 21
1.6 L'ACTIVITE BIOLOGIQUE 22
1.6.1 L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE 22
1.6.2 L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE 23
1.6.3 L'ACTIVITÉ ANTIFONGIQUE 24
1.7 LES APIACEAE 24
1.7.1 GENERALITES 24
1.7.2 *FOENICULUM VULGARE* 26
1.7.3 *CUMINUM CYMINUM* 30
1.7.4 *CARUM CARVI* 33
1.8 SALVIA HISPANICA 37
1.8.1 PRESENTATION 37

1.8.2 COMPOSITION NUTRITIONNELLE DU CHIA 38
1.8.3 ACTIVITES BIOLOGIQUES DU CHIA 40
1.9 AMARANTHUS CRUENTUS **40**
1.9.1 PRESENTATION 40
1.9.2 COMPOSITION NUTRITIONNELLE DE L'AMARANTE 42
1.9.3 LE SQUALENE 43
1.9.4 ACTIVITES BIOLOGIQUES DE L'AMARANTE 43

CHAPITRE II : GRAINES D'APIACEAE, CARACTERISATION DES HUILES ET DES TOURTEAUX 45

1.1 TENEUR ET COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES GRAINES DE FENOUIL DE DIFFERENTES ORIGINES 45
1.2 TENEUR EN HUILE VEGETALE ET COMPOSITION EN ACIDES GRAS DANS LES GRAINES DE FENOUIL DE DIFFERENTES ORIGINES 46
1.2.1 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES STEROLS DES GRAINES DE FENOUIL DE DIFFERENTES ORIGINES 48
1.3 CONTENU NUTRITIF DES GRAINES DE FENOUIL DE DIFFERENTS ORIGINES 48
1.4 EFFET DE L'HYDRODISTILLATION ET DE LA DELIPIDATION SUR LES GRAINES DE FENOUIL 50
1.5 ACTIVITES BIOLOGIQUES DES SOUS-PRODUITS DES GRAINES DE FENOUIL 51
1.5.1 CONTENU TOTAL EN PHENOLS ET EN FLAVONOÏDES (TPC, TFC) 51
1.5.2 CAPACITE ANTIOXYDANTE EN EQUIVALENT TROLOX (TEAC) 52
1.5.3 CONCENTRATIONS MINIMALES INHIBITRICE ET BACTERICIDE (CMI, CMB) 53
1.6 TENEUR ET COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES GRAINES DE CUMIN DE DIFFERENTES ORIGINES 54
1.7 TENEUR EN HUILE VEGETALE ET COMPOSITION EN ACIDES GRAS DANS LES GRAINES DE CUMIN DE DIFFERENTES ORIGINES 55
1.7.1 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES STEROLS DES GRAINES DE CUMIN DE DIFFERENTES ORIGINES 57
1.8 CONTENU NUTRITIF DES GRAINES DE CUMIN DE DIFFERENTS ORIGINES 58
1.9 EFFET DE L'HYDRODISTILLATION ET DE LA DELIPIDATION SUR LES GRAINES DE CUMIN 61
1.10 ACTIVITES BIOLOGIQUES DES SOUS-PRODUITS DES GRAINES DE CUMIN 62

1.10.1 CONTENU TOTAL EN PHENOLS ET EN FLAVONOÏDES (TPC, TFC) 62
1.10.2 CAPACITE ANTIOXYDANTE EN EQUIVALENT TROLOX (TEAC) 63
1.10.3 CONCENTRATIONS MINIMALES INHIBITRICE ET BACTERICIDE (CMI, CMB) 63
1.11 TENEUR ET COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES GRAINES DE CARVI DE DIFFERENTES ORIGINES 65
1.12 TENEUR EN HUILE VEGETALE ET COMPOSITION EN ACIDES GRAS DANS LES GRAINES DE CARVI DE DIFFERENTES ORIGINES 66
1.12.1 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES STEROLS DES GRAINES DE CARVI DE DIFFERENTES ORIGINES 68
1.13 CONTENU NUTRITIF DES GRAINES DE CARVI DE DIFFERENTES ORIGINES 69
1.14 EFFET DE L'HYDRODISTILLATION ET DE LA DELIPIDATION SUR LES GRAINES DE CARVI 71
1.15 ACTIVITES BIOLOGIQUES DES SOUS-PRODUITS DES GRAINES DE CARVI 72
1.15.1 CONTENU TOTAL EN PHENOLS ET EN FLAVONOÏDES (TPC, TFC) 72
1.15.2 CAPACITE ANTIOXYDANTE EN EQUIVALENT TROLOX (TEAC) 73
1.15.3 CONCENTRATIONS MINIMALES INHIBITRICE ET BACTERICIDE (CMI, CMB) 73
1.16 CONCLUSIONS 74

2. ETUDE DE L'EXPRESSION DE L'HUILE DES GRAINES D'APIACEAE EN EXTRUDEUR MON-VIS 76

2.2. 1. COMPARAISON ENTRE L'EXTRUSION PAR LA PRESSE MONOVIS ET L'EXTRACTION PAR SOXHLET DES GRAINES D'APIACEAE 79
2.2.2. EFFET DU PROCEDE D'EXTRACTION SUR L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES TOURTEAUX 84
2.2.3. EFFET DU PROCEDE D'EXTRACTION SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES TOURTEAUX 85
2.2.4. CONCLUSIONS 86

3. APPLICATIONS POTENTIELLES DES HUILES ET DES TOURTEAUX DES GRAINES DE FENOUIL 87

3.1.1. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES CREMES HYDRATANTES ENRICHIES EN HUILE DE FENOUIL 88

3.1.2. INDICE DE PEROXYDE DES CREMES HYDRATANTES ENRICHIES EN HUILE DE FENOUIL 89
3.1.3. PROFIL SENSORIEL DES CREMES HYDRATANTES ENRICHIES EN HUILE DE FENOUIL 89
3.1.4. CONCLUSIONS 90
3.2. DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DES PANNEAUX DE FIBRES BIODEGRADABLES A PARTIR DES TOURTEAUX DE FENOUIL **92**
3.2.1. INFLUENCE DES CONDITIONS DE THERMO-PRESSION SUR LES CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX DE FIBRES 96
3.2.2. CONCLUSIONS 101
3.3. EVALUATION DE L'EFFET DE L'ADDITION DES TOURTEAUX DE FENOUIL A LA QUALITE DU PAIN **102**
3.3.1. ANALYSES SENSORIELLES DES PAINS 103
3.3.2. ANALYSE DE LA TENEUR EN HUMIDITE DES PAINS 104
3.3.3. ANALYSE DE LA DURETE DES PAINS 104
3.3.4. ANALYSE DE LA COULEUR DES PAINS 104
3.3.5. TENEUR TOTALE EN PHENOLS ET ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES PAINS 105
3.3.6. VALEURS NUTRITIONNELLES DES PAINS 105
3.3.7. CONCLUSIONS 106

4. PANIFICATION DES TOURTEAUX DE CUMIN ET DE CARVI 108

4.1. ANALYSES SENSORIELLES DES PAINS 109
4.2. ANALYSE DE LA TENEUR EN HUMIDITE DES PAINS 110
4.3. ANALYSE DE LA DURETE DES PAINS 110
4.4. ANALYSE DE LA COULEUR DES PAINS 111
4.5. TENEUR TOTALE EN PHENOLS ET ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES PAINS 112
4.6. VALEURS NUTRITIONNELLES DES PAINS 113
4.7. CONCLUSIONS 113

CHAPITRE III : BIO-RAFFINAGE DES GRAINES DE CHIA : UNE ETUDE PRELIMINAIRE 117

1.1 EFFET DES PROCEDES D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN HUILE DES GRAINES DE CHIA 118

1.2 EFFET DES PROCEDES D'EXTRACTION SUR LE PROFIL D'ACIDES GRAS DE L'HUILE DE CHIA 119

1.2.1 EFFET DES PROCEDES D'EXTRACTION SUR LA COMPOSITION DE STEROL DE L'HUILE DE CHIA 120

1.3 EFFET DES PROCEDES D'EXTRACTION SUR LES PARAMETRES D'OXYDATION DE L'HUILE DE CHIA 121

1.4 COMPOSITION NUTRITIONNELLE DES GRAINES DE CHIA ET L'EFFET DES PROCEDES D'EXTRACTION SUR LES TOURTEAUX 122

1.5 ACTIVITES BIOLOGIQUES DES TOURTEAUX RESIDUELS DE L'EXTRACTION AU SOLVANT 123

1.6 ÉVALUATION DES ATTRIBUTS NUTRITIONNELS ET TECHNOLOGIQUES DU PAIN A BASE DE BLE ENTIER ENRICHI EN FARINE DE CHIA 126

1.6.1 ANALYSE NUTRITIONNELLE DU PAIN 128

1.6.2 ANALYSE DE LA TENEUR EN HUMIDITE DU PAIN 128

1.6.3 ANALYSE DE LA DURETE DU PAIN 128

1.6.4 ANALYSE DE LA COULEUR DU PAIN 129

1.6.5 ANALYSE SENSORIELLE DU PAIN 129

1.6.6 ANALYSE DE CONTENU EN PHENOLS ET DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DU PAIN 130

1.7 CONCLUSIONS 134

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES GRAINES D'AMARANTE EN TANT QU'UNE SOURCE DE SQUALENE VEGETALE 135

1.8 COMPOSITION EN ACIDES GRAS ET INSAPONIFIABLES DANS LES GRAINES D'AMARANTE 136

1.9 COMPOSITION NUTRITIONNELLE DES GRAINES D'AMARANTE ET DES TOURTEAUX 138

1.10 L'ACTIVITE BIOLOGIQUE DU TOURTEAU D'AMARANTE 139

1.11 FORMULATION ET EVALUATION D'UNE CREME HYDRATANTE E/H CONTENANT DE L'HUILE D'AMARANTE 141

1.11.1 ANALYSE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES FORMULATIONS 142

1.11.2 ANALYSES DES INDICES DE PEROXYDE DES FORMULATIONS 144

1.11.3 ANALYSES SENSORIELLES DES FORMULATIONS 144

1.12 PURIFICATION DU SQUALENE ET HYDROGENATION CATALYTIQUE DE L'HUILE D'AMARANTE 148

1.12.1 ISOLATION DU SQUALENE 149
1.12.2 PROTOCOLE DES ESSAIS D'HYDROGENATION DE L'HUILE D'AMARANTE 152
1.13 ESTIMATION DE LA TENEUR EN RUTINE DANS DIFFERENTES PHASES DE CROISSANCE DANS LES FEUILLES D'*AMARANTHUS CRUENTUS* CULTIVE AU LIBAN 154
1.13.1 DETERMINATION DES TENEURS EN RUTINE 155
1.14 CONCLUSIONS 157

CHAPITRE V : MATERIELS ET METHODES 158

1.1. MATIERES PREMIERES 158
1.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIERE PREMIERE 158
1.2.1. TENEUR EN HUMIDITE 158
1.2.2. TENEUR EN MATIERES MINERALES 158
1.2.3. TENEUR EN SUCRES SOLUBLES 159
1.2.4. TENEUR EN PROTEINES 159
1.2.5. INDICE D'IODE 160
1.2.6. PROFIL GLYCERIDIQUE 160
1.2.7. TENEUR EN LIPIDES 161
1.3. DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PRESSE MONOVIS : OMEGA 20 161
1.4. DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES 163
1.5. DETERMINATION DES COMPOSES INSAPONIFIABLES (STEROLS) DE L'HUILE 164
1.6. HYDRODISTILLATION 165
1.7. DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES 165
1.8. FORMULATION DES EMULSIONS D'EAU DANS L'HUILE (E/H) 166
1.8.1. MESURES RHEOLOGIQUE DES CREMES HYDRATANTES 166
1.8.2. DETERMINATION DE L'INDICE DE PEROXYDE DES CREMES HYDRATANTES 166
1.8.3. ÉVALUATION SENSORIELLE DES CREMES HYDRATANTES 167
1.9. ACTIVITE BIOLOGIQUES DES RESIDUS 167
1.9.1. PREPARATION DES EXTRAITS AQUEUX ET ETHANOLIQUES A PARTIR DES RESIDUS 167
1.9.2. DETERMINATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE 167
1.9.3. DOSAGE DES TENEURS EN PHENOLS TOTAUX (TPC) 168
1.9.4. DOSAGE DES TENEURS EN FLAVONOÏDES TOTAUX (TFC) 168
1.9.5 DETERMINATION DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE 168

1.10 FABRICATION DES PANNEAUX DE FIBRES PAR THERMOPRESSION 169
1.10.1 PRE-TRAITEMENT DES TOURTEAUX 169
1.10.2 CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET MECANIQUES 170
1.11 LA TECHNOLOGIE DE FABRICATION DU PAIN 172
1.11.1 MATIERES PREMIERES POUR LA PREPARATION DE PAIN 172
1.11.2 CALCUL THEORIQUE DE LA VALEUR NUTRITIVE DU PAIN 172
1.11.3 DETERMINATION DE LA TENEUR EN HUMIDITE 172
1.11.4 DETERMINATION DE LA DURETE DU PAIN 173
1.11.5 DETERMINATION DE LA COULEUR DU PAIN 173
1.11.6 EVALUATION SENSORIELLE DU PAIN 173
1.11.7 DETERMINATION DE LA TENEUR EN PHENOLS TOTAUX (TPC) ET DE LA CAPACITE ANTIOXYDANTE EQUIVALENTE AU TROLOX (TEAC) DU PAIN 174
1.12 APPAREILLAGE D'HYDROGENATION DE L'HUILE D'AMARANTE 174
1.13 ESTIMATION DE LA TENEUR EN RUTINE DANS LES FEUILLES D'AMARANTE 175
1.13.1 SITE EXPERIMENTAL 175
1.13.2 PREPARATION DE LA SOLUTION D'ECHANTILLON 175
1.13.3 QUANTIFICATION DE LA RUTINE 175
1.14 ANALYSES STATISTIQUES 176

CONCLUSIONS GENERALES 177

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Profil des acides gras saturés et insaturés pour différentes huiles végétales 13
Tableau 2 : Noms chimiques et descriptions de certains acides gras communs 15
Tableau 3 : Usages ethno-médicinaux de quelques espèces d'Apiaceae 26
Tableau 4 : Principales souches bactériennes sensibles aux extraits de fenouil 30
Tableau 5 : Usages ethno-médicinaux, contenus et compositions en huiles essentielles des graines de fenouil, cumin et carvi 36
Tableau 6 : Composition nutritionnelle, et composition chimique des huiles végétales des graines de fenouil, cumin et carvi 37
Tableau 7 : Composition nutritionnelle, et composition chimique de l'huile des graines de chia 39
Tableau 8 : Composition nutritionnelle, et composition chimique de l'huile des graines d'amarante 42
Tableau 9 : Composition chimique, rendement en huile et teneur nutritive exprimés en pourcentage massique de matière sèche (% MS) de graines de *F. vulgare* d'origines libanaise, française, algérienne et syrienne 49
Tableau 10 : Teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l'NDF dans les tourteaux de graines de fenouil distillés et délipidés 51
Tableau 11 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) de sous-produits de graines de fenouil 53
Tableau 12 : Composition chimique, rendement en huile et teneur nutritive exprimés en pourcentage massique de matière sèche (% MS) de graines de *C.cyminum* d'origines libanaise, française, algérienne et syrienne 59
Tableau 13 : Teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l' NDF dans les tourteaux de graines de cumin distillés et délipidés 61
Tableau 14 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) de sous-produits de graines de cumin 64
Tableau 15 : Composition chimique, rendement en huile et teneur nutritive exprimés en pourcentage massique de matière sèche (% MS) de graines de *C.carvi* d'origines libanaise, française, algérienne et syrienne 70

Tableau 16 : Teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l' NDF dans les tourteaux de graines de carvi distillés et délipidés 72
Tableau 17 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) de sous-produits des graines de carvi 74
Tableau 18 : Résultats expérimentaux de l'expression de l'huile des graines de fenouil par la presse monovis OMEGA 20 78
Tableau 19 : Résultats expérimentaux de l'expression de l'huile des graines d'Apiaceae par la presse monovis OMEGA 20 80
Tableau 20 : Comparaison entre la composition en acides gras et les propriétés chimiques des huiles des graines d'Apiaceae obtenues par extraction par Soxhlet et par la presse monovis . 81
Tableau 21 : Comparaison entre les teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l'NDF dans les tourteaux de graines de fenouil, cumin et carvi délipidés par solvant et par mono-vis 86
Tableau 22 : Ingrédients des formulations A-C 90
Tableau 23 : Module de stockage, tangente de perte et indices de peroxyde relatifs aux formulations A-C 91
Tableau 24 : Les conditions du thermopressage et la densité des neuf panneaux de fibres fabriqués 95
Tableau 25 : Propriétés mécaniques et physiques des panneaux de fibres fabriqués avec différents temps de pression 100
Tableau 26 : Les abréviations utilisées dans la présente étude, l'analyse de la couleur des miettes et les valeurs nutritionnelles et énergétiques calculées des échantillons de pain enrichi en graines et tourteaux de fenouil 108
Tableau 27 : Les abréviations utilisées dans la présente étude, l'analyse de la couleur des miettes et les valeurs nutritionnelles et énergétiques calculées des échantillons du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin et de carvi 116
Tableau 28 : Résultats expérimentaux de l'expression de l'huile des graines de chia par la presse monovis OMEGA 20 124
Tableau 29 : Comparaison entre la composition en acides gras et les propriétés chimiques des huiles des graines de chia obtenues par extraction par Soxhlet et par la presse mono-vis 125
Tableau 30 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) des tourteaux issues de l'extraction au solvant des graines de chia 126

Tableau 31 : Les abréviations utilisées dans la présente étude, l'analyse de la couleur des miettes et les valeurs nutritionnelles et énergétiques calculées des échantillons de pain enrichi en graines et tourteaux de chia 133
Tableau 32 : Comparaison entre la composition en acides gras et en stérols des huiles d'amarante obtenues par extraction supercritique CO_2 et par Soxhlet, ainsi que la composition chimique des graines d'amarante et de leurs tourteaux résiduels 140
Tableau 33 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) des tourteaux issus de l'extraction au solvant des graines d'amarante 141
Tableau 34 : Ingrédients des formulations A-C 145
Tableau 35 : Paramètres rhéologiques déterminés à partir des tests de balayages d'amplitude et les indices de peroxydes pour les formulations A, B et C 147
Tableau 36 : Méthodes d'hydrogénation catalytique antérieures utilisées pour la production de squalane 149
Tableau 37 : Plan d'essai expérimental 153
Tableau 38 : Différents stades de croissance d'*Amaranthus cruentus* sélectionnées pour l'étude de la variation du contenu en rutine 156

Liste des Figures

Figure 1: Schéma de base du système de bioraffinerie 8
Figure 2: Chaîne de procédé dans un bioraffinage lignocellulosique 9
Figure 3: Schéma du concept du bioraffinage des ATOC 12
Figure 4 : Composition en acides gras pour différentes huiles végétales 13
Figure 5 : Les structures chimiques du cholestérol et les principaux phytostérols 16
Figure 6 : Composition en phytostérols pour différentes huiles végétales..... 17
Figure 7 : Structures chimiques de certains constituants d'huiles essentielles 19
Figure 8 : Structure de certains composés phénoliques communs dans les plantes..... 20
Figure 9 : Structure générique d'une molécule de flavonoïde et structure de certains flavonoïdes communs dans les plantes..... 21
Figure 10 : Ombelle simple (A), ombelle composée (B), structure d'une ombelle d'Apiaceae (C)..... 25
Figure 11 : Structures chimiques de l'acide pétrosélinique (A) et de l'acide oléique (B) 26
Figure 12: Fenouil (*Foeniculum vulgare*) 27
Figure 13 : Pourcentage du trans-anéthole dans les huiles essentielles extraites de différentes parties du fenouil 28
Figure 14 : Cumin (*Cuminum cyminum*)..... 31
Figure 15 : Carvi (*Carum carvi*) 34
Figure 16: Chia (*Salvia hispanica*)..... 38
Figure 17: Amarante (*Amaranthus cruentus*)..... 41
Figure 18 : Structure chimique du squalène..... 43
Figure 19 : Chromatogramme de l'huile essentielle des graines de fenouil français 46
Figure 20 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines du fenouil français 48
Figure 21 : Chromatogramme de l'huile essentielle des graines de cumin français..... 55
Figure 22 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines du cumin libanais 57
Figure 23 : Chromatogramme de l'huile essentielle des graines de carvi français..... 66
Figure 24 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines du carvi français 68
Figure 25 : Schéma représentant les principales étapes de l'expression et d'analyses des extraits des graines obtenus par extrusion mono-vis..... 76

Figure 26 : Variation du rendement en huile R_G (%) des graines de fenouil en fonction du diamètre de la buse et de la distance tête de vis/buse de la presse monovis OMEGA 20..... 78
Figure 27 : Variation du rendement en huile végétale (%) des graines d'Apiaceae en fonction de la méthode d'extraction 81
Figure 28 : Comparaison entre les rendements en huiles essentielles dans les graines et les tourteaux résiduels de l'extrusion mono-vis des graines de fenouil, cumin et carvi. 84
Figure 29 : Comparaison entre TEAC, TPC et TFC des tourteaux résiduels des graines de fenouil, cumin et carvi délipidés par solvant (cyclohexane) et par extrusion mono-vis. 85
Figure 30 : Module de stockage (G') et module de perte (G") vs taux de cisaillement (γ) des formulations A-C (a), Courbes de flux des formulations A, B et C dans la gamme de gradient de cisaillement 1-100 S^{-1} (b), Courbes de régression des formulations A, B et C dans la gamme de gradient de cisaillement 1-100 S^{-1} (c), Évaluation sensorielle des formulations A-C suite à leur application sur la peau (d)..... 92
Figure 31 : Modèle de procédé de thermopressage selon Hofmann *et al.* (1998)..... 93
Figure 32 : La machine d'essai Instron 33R4204 95
Figure 33: Les différentes éprouvettes après 24h d'immersion dans l'eau 95
Figure 34 : Les panneaux de fibres fabriqués à partir des tourteaux de fenouil..... 97
Figure 35 : Module d'élasticité en flexion (E_f), contrainte à la rupture en flexion (σrf), dureté shore D (°), résistance au choc Charpy (K), taux du gonflement et taux d'absorption d'eau des panneaux de fibres en fonctions du taux d'humidité (H), de la pression appliquée (P) et du teneur en huile (TFd, TFnd), (température de moule de 200 ° C, temps de moule de 120 sec), ... 98
Figure 36 : Module d'élasticité en flexion (E_f), contrainte à la rupture en flexion (σ_{rf}), dureté shore D (°), résistance au choc Charpy (K), taux du gonflement (TS) et taux d'absorption d'eau (WA) des panneaux de fibres en fonctions de leur densité 101
Figure 37 : Valeurs moyennes de l'acceptation globale des échantillons de pain enrichis en graines et tourteaux de fenouil 106
Figure 38 : Teneur en humidité (%), dureté (N), TEAC (TE mmol/100 g MS), TPC (mg EAG100/g MS) et valeurs ΔE des échantillons de pain enrichi en graines et tourteaux de fenouil..... 107
Figure 39 : Valeurs moyennes de l'acceptation globale des échantillons de pain enrichis en graines et tourteaux de cumin et de carvi 114
Figure 40 : Teneur en humidité (%) et dureté (N) du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin (A et C) et de carvi (B et D) 114

Figure 41 : Valeurs de différence totale de couleurs (ΔE) du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin (A) et de carvi (B)..... 115
Figure 42 : TEAC (TE mmol/100 g MS), TPC (mg EAG100/g MS) du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin (A et C) et de carvi (B et D)..... 115
Figure 43 : Schéma du bioraffinage des graines de chia utilisé dans la présente étude..... 118
Figure 44 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines de chia 125
Figure 45 : Comparaison entre les teneurs moyennes en sucres solubles, matière minérale et protéine exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l'NDF dans les graines de chia non-délipidées et les tourteaux délipidées par solvant et par mono-vis..... 126
Figure 46 : Croûte et miette des différents pains enrichis en poudre de graines et tourteaux de chia 131
Figure 47 : Analyses rhéologique et sensorielle des pains enrichi en poudre de graines et des tourteaux de chia 131
Figure 48 : Teneur en humidité (%), dureté (N), valeurs ΔE, TEAC (TE mmol/100 g MS) et TPC (mg EAG100/g MS) des échantillons de pain enrichi en poudre de graines et tourteaux de chia 132
Figure 49 : Valeurs moyennes de l'acceptation globale des échantillons de pain enrichis en graines et tourteaux de chia..... 133
Figure 50 : Schéma du bioraffinage de la plante d'amarante appliqué dans la présente étude 136
Figure 51 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines d'amarante... 140
Figure 52 : Viscosité des émulsions par rapport au gradient de cisaillement des formulations A, B et C..... 146
Figure 53 : Balayages en amplitudes des formulations A, B et C..... 146
Figure 54 : Évaluation sensorielle des formulations A-C suite à leur application sur la peau 147
Figure 55 : Structure chimique du squalène (en haut) et du squalane (en bas)..... 148
Figure 56 : Le profil CCM des tubes 1, 2, 10 et 11 comparés au squalène standard Sigma ; 151
Figure 57 : Séparation des insaponifiables de l'huile d'*A.cruentus* par colonne de gel de silice 151
Figure 58 : Schéma général du réacteur utilisé dans l'hydrogénation de l'huile d'amarante 152
Figure 59 : Parties des analyses GC-FID de la matière insaponifiable de l'huile d'amarante (A), pic typique du squalène dans l'huile d'amarante, (B) pic de squalane standard, (C) les pics

obtenus après traitement de l''huile en utilisant les conditions de l'expérience 4, (D) les pics obtenus après traitement de l'huile en utilisant les conditions de l'expérience 5 154
Figure 60 : Variation de la teneur en rutine dans les feuilles d'*A.cruentus* durant les différentes phases de croissance 156
Figure 61 : Presse mono-vis OMEGA 20 162
Figure 62: Configuration globale de l'extrudeur mono-vis 163
Figure 63: Schéma du montage d'hydrodistillation. 165
Figure 64: Moyennes météorologiques annuelles à Beyrouth 175

Introduction générale

Chaque année, environ 170,10 tonnes de biomasse sont produites par photosynthèse, seulement 3,5% de cette ressource sont utilisés par l'homme pour la nourriture, l'énergie, la construction et les produits chimiques [1]. En période de turbulences économiques liées à la population humaine croissante et à la demande de nourriture et d'énergie, l'utilisation des résidus de cultures comme matières premières dans une approche de bioraffinage est devenue une question cruciale. Le développement de nouveaux produits à base de biocarburants renouvelables pourrait constituer une alternative prometteuse qui pourrait décourager la dépendance généralisée des ressources fossiles. Le bioraffinage est un procédé entièrement renouvelable qui vise à fractionner et à capturer des matières premières de valeur à partir de plantes. L'application de ce concept pourrait élargir et diversifier les produits issus des industries agricoles, tout en produisant un éventail varié de composés qui peuvent être utilisés pour supporter les activités humaines [1].

Les ATOC (AromaTinctoOleo Crops) sont des végétaux dont on peut potentiellement extraire à la fois une huile essentielle (ou un colorant) ET une huile végétale (acides gras) [2]. Parmi les familles de plantes d'intérêt figurent 3 familles: Apiaceae, Lamiaceae et Amaranthaceae.

La famille des Apiaceae appelée anciennement ombellifères comprend des plantes alimentaires (carotte, fenouil,…) et condimentaires (cumin, coriandre,…). Plusieurs espèces de cette famille sont considérées comme une riche source en huiles essentielles et végétales qui peuvent être exploitées dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques, parfumeries et alimentaires. Environ 760 constituants ont été isoles à partir d'huiles essentielles des cultures ombellifères, appartenant à différents classes chimiques. Les huiles essentielles de ces espèces sont majoritairement extraites des feuilles et des graines. Elles sont présentes chez les Apiaceae sous la forme de minuscules vésicules situes entre les cellules, où elles agissent comme des hormones, des régulateurs et des catalyseurs dans le métabolisme végétal. Alors que l'huile végétale, contenue dans les graines des ombellifères, très riche en acide pétrolsélinique, est localisée dans les oléosomes [3]. L'acide pétrosélinique (C18: 1n12) est un acide gras monoinsaturé rare et un isomère de l'acide oléique qui est utilisé comme matière première précieuse dans les industries chimiques [4]. En 2014, la Commission européenne a autorisé l'utilisation de l'huile de graines de coriandre comme un nouvel ingrédient alimentaire au titre du règlement (CE) n °258/97 du Parlement européen et du Conseil [5]. Dans ce contexte, les huiles de plusieurs autres graines d'Apiaceae pourraient être un concurrent fort grâce à leur richesse en acide petrosélinique. Parmi ces espèces apparaissent le fenouil (*Foeniculoum*

vulgare), le cumin (*Cuminum cyminum*) et le carvi (*Carum carvi*). Les graines de ces espèces constituent une source prometteuse en huiles végétales et essentielles contenant des teneurs élevées en acide pétrosélinique (jusqu'à 80% dans les graines de fenouil) et autres molécules bioactives. Mais actuellement, en fonction du domaine industriel d'application, seule une de ces deux fractions est valorisée, l'autre constituant un déchet. Un questionnement scientifique majeur demeure : la possibilité d'exploitation et d'extraction simultanée et/ou séquencée des deux composés (huiles essentielles et huiles végétales) à partir de la graine. Aussi, la mise en place d'une valorisation intégrée des tourteaux apparaît comme une voie pouvant participer à une meilleure utilisation du potentiel végétal tout en permettant le développement de nouveaux bioproduits.

Une seconde famille a fait également l'objet de ce travail de thèse : c'est la famille des Lamiaceae, qui est l'une des familles les plus diversifiées comprenant environ 220 genres et 5000 espèces [6]. Le chia (*Salvia hispanica*) est une plante herbacée qui appartient à cette famille. De plus, elle est considérée membre de la famille des ATOC comme elle contient d'huile essentielle dans ses feuilles et d'huile végétale dans ses graines. Le chia produit des petites graines oléagineuses avec environ 39% d'huile constituée principalement des acides gras insaturés ayant la teneur la plus élevée connue de l'acide linolénique (Oméga 3) (68%) comparé à 57% dans les graines de lin [7], [8]. Les graines de chia présentent également des propriétés fonctionnelles intéressantes pour leur utilisation dans l'industrie alimentaire associées à la présence des teneurs importantes en protéines et en fibres alimentaires [9].

La dernière famille d'intérêt dans notre travail est la famille des Amaranthaceae qui comprend plus de 60 espèces caractérisées par leur capacité de produire une grande quantité de biomasse dans une courte période de temps. Pourtant, peu d'entre elles peuvent produire des graines comestibles [10]. L'*Amaranthus cruentus* ou amarante fait partie de ces espèces. En fait, c'est une plante à usages multiples fournissant des graines et des feuilles de qualité nutritionnelle élevée, elle peut aussi être cultivée comme une plante ornementale, une plante potagère et comme un colorant [11], [12], elle fait donc également partie de la famille des ATOC. Actuellement, l'amarante pourrait être classée comme une nouvelle plante oubliée et alternative des cultures de valeurs nutritionnelles élevées. Elle est l'une des rares sources en squalène végétal (jusqu'à 8%). Le squalène est un type de lipides insaponifiables qui est largement utilisé comme un ingrédient important dans les produits cosmétiques pour la peau. L'utilisation du squalène dans les domaines neutraceutiques a augmenté progressivement et alors la demande pour cette substance devrait augmenter continuellement. L'amarante est considérée comme une

alternative pas chère aux huiles des requins et des baleines qui sont actuellement les principales sources de squalène [13], [14].

Le présent travail est donc une contribution dans la valorisation globale des graines d'ATOC et dans une perspective de développement durable, une nouvelle approche de bioraffinage de ces graines d'ATOC a été établie. Les matières végétales ont été traitées sous forme de quatre parties: l'huile essentielle, l'extrait aqueux, l'extrait éthanolique et le résidu final (tourteaux). La démarche adoptée dans la réalisation de cette approche consiste en premier lieu à extraire les huiles végétales des graines d'ATOC (pressage et solvant organique), les huiles essentielles sont extraites également (dans le cas de la famille d'Apiaceae). La connaissance des interactions entre le procédé d'extraction et la composition de l'huile permettrait d'identifier la possibilité d'améliorer la qualité de l'huile. Les huiles obtenues sont ensuite ajoutées dans les formulations des émulsions cosmétiques. Les tourteaux résiduels des différentes extractions (sous-produits) sont valorisés ultérieurement en tant que sources de molécules biosourcées (antioxydantes ou antibactériennes), de cette façon, les molécules dans les tourteaux peuvent être extraites et utilisées de manière séquentielle, évitant ainsi le gaspillage des ressources naturelles. De plus, deux différentes voies industrielles sont mise en œuvre dans le but d'une meilleure valorisation de ces résidus, en effet, les tourteaux d'ATOC peuvent servir comme farines aromatisées pour l'obtention du pain fonctionnel ou comme substrat pour la conception d'agro-matériaux odorants.

Buts et objectifs

Le présent travail s'articule autour de différents axes que sont :

- L'étude quantitative et qualitative comparative des huiles végétales et essentielles des graines d'Apiaceae de différentes origines géographiques.
- L'optimisation des performances du pressage en mono-vis pour les graines de fenouil comme étant l'espèce principale dans ce travail.
- L'évaluation de l'effet des procédés d'extractions (extraction au solvant, presse mono-vis) sur la teneur, la composition chimique et la qualité des huiles végétales ainsi que la composition nutritionnelle des tourteaux.
- L'étude de l'influence des huiles de fenouil et de chia sur la qualité globales des émulsions cosmétiques.
- L'évaluation de la faisabilité de différentes voies nouvelles pour la valorisation des tourteaux.

- L'évaluation des propriétés antioxydantes et antibactériennes des tourteaux issues de l'extraction au solvant des graines d'ATOC comme sources potentielles des composés bisourcés.
- La fabrication des agro-matériaux innovants et respectueux pour l'environnement à partir des tourteaux de fenouil issus de l'extrusion mono-vis.et l'évaluation de l'influence des modes opératoires sur les propriétés finales des panneaux de fibres (lien procédés/propriétés) selon la norme française.
- Le développement des formulations de pain enrichis par les tourteaux résiduels de l'extrusion des graines d'Apiaceae et de chia, et l'étude de leur influences sur la qualité globale du pain.
- La mise en évidence du squalène dans les graines d'amarante en l'isolant, et en stabilisant l'huile végétale riche en squalène par hydrogénation.

Organisation du document

La thèse présentée dans ce document est répartie en cinq chapitres et une conclusion générale, le travail de chaque chapitre est récapitulé comme suit:

- Le **chapitre 1** propose une mise au point bibliographique des différents aspects abordés dans cette étude : des généralités sur les différents systèmes de bioraffinage, les méthodes d'extraction et d'analyse des huiles végétales et essentielles et des activités biologiques et antioxydantes ainsi que la description des espèces végétales d'ATOC utilisées dans ce travail. Sur la base de toutes ces données, un nouveau concept de bioraffinage des ATOC a été aussi proposé afin de réaliser la valorisation globale du matériel végétal.
- Le **chapitre 2** est consacré à l'application du concept de bioraffinage des ATOC sur les graines sélectionnées d'Apiaceae. Elle se compose de cinq parties distinctes : (i) La comparaison des teneurs et de la composition des huiles végétales et essentielles ainsi que la composition stéroliques des graines d'Apiaceae de quatre differents origines géographiques (Liban, Algérie, France et Syrie) ainsi que l'effet de la délipidation et de l'hydrodistillation sur leurs contenus nutritifs. (ii) Les capacités antioxydantes des extraits aqueux et éthanoliques des résidus ont été évaluées par la méthode de DPPH, la teneur en phénols et en flavonoïdes totaux. L'activité antibactérienne de ces extraits contre différentes souches bactériennes à Gram-positif et à Gram-négatif. (iii) L'optimisation des conditions de fonctionnement de l'extrusion mono-vis par (OMEGA 20) des graines de fenouil, et

l'évaluation de l'effet de l'extrusion sur la qualité des huiles des graines d'Apiaceae d'origine française. (iv) L'addition des huiles végétales et essentielles des graines de fenouil dans des formulations des crèmes hydratantes et l'analyse de leurs effets sur la qualité, les propriétés rhéologiques et sensorielles des émulsions. (v) La conception des particules de fibres biodégradables par thermopressing à partir du fractionnement des graines de fenouil en extrusion, les caractéristiques des biomatériaux ainsi obtenus seront décrites. (vi) L'enrichissement du pain de blé entier avec les graines et les tourteaux des Apiaceae et l'effet des differents niveaux de fortification sur la qualité globale du pain.

- Le **chapitre 3** porte sur l'analyse des effets de procédés d'extraction des graines de chia sur les caractéristiques quantitatives et qualitatives des huiles. Les tourteaux résiduels de l'extraction au solvant seront valorisés en tant que sources des molécules bioactives par l'évaluation de leurs propriétés antioxydantes et antibactériennes. Les tourteaux issus de l'extrusion mono-vis seront valorisés comme additives pour la fortification du pain ; les propriétés antioxydantes, la dureté, les valeurs nutritionnelles et les analyses sensorielles du pain obtenu seront aussi évaluées.
- Le **chapitre 4** de ce manuscrit est consacré à la caractérisation de l'huile des graines d'Amarante et des tourteaux délipidés. L'effet de l'addition d'huile d'amarante et du squalane sur les caractéristiques rhéologiques et sensorielles des formules des émulsions cosmétiques est déterminé. Deux démarches sont appliques ainsi dans le but de la valorisation de l'huile d'amarante en tant qu'une riche source en squalène : (i) l'isolation et la purification du squalène par chromatographie sur colonne. (ii) plusieurs essais expérimentaux sont effectués dans le but de trouver les conditions optimales de l'hydrogénation catalytique de l'huile d'amarante. La progression de la teneur en rutine dans les feuilles d'amarante à différentes stages de croissance est aussi investiguée.
- Le **chapitre 5** décrit la partie expérimentale des différents matériaux et techniques utilisés et développés dans ce travail. L'ensemble des techniques d'extraction, des dosages, des tests d'activité antioxydante et antibactérienne, les techniques d'analyses chromatographiques et les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude seront alors décrits.

Les résultats obtenus nous amènent au final à tirer plusieurs conclusions de l'application de l'ensemble de ces travaux, et à dégager des pistes de propositions pour une meilleure émergence du concept de bioraffinage des ATOC.

Chapitre I : Données bibliographiques

1.1 Le concept de bioraffinage

Face à une période de turbulences économiques liées à la population humaine ascendante et à un modèle de développement énergivore, consommateur de ressources et polluant, les instituts de recherche ainsi que les industries, sont de plus en plus orientés vers la recherche de technologies originales fondées sur l'utilisation de matières premières alternatives et renouvelables. L'utilisation des résidus de cultures comme matières premières pour développer de nouveaux produits renouvelables apparait comme une alternative prometteuse qui peut décrocher la dépendance généralisée des ressources fossiles. De là est né le concept du bioraffinage qui vise alors à valoriser l'ensemble de la plante afin de générer des produits commercialisables à plus haute valeur ajoutée [15], [16].

En effet, le monde fait face à de nombreux défis sérieux : un changement climatique, une population humaine en croissance rapide, des demandes croissantes pour la nourriture, l'énergie et l'eau et des ressources sous pression. Seule l'utilisation des nouvelles technologies va nous permettre de combler l'écart entre la croissance économique et la durabilité environnementale à long terme. Face à une future pénurie annoncée de produits pétrochimiques, Il apparait de plus en plus clairement que la biomasse soit la principale source de matières premières pour la production chimique[17]. La biomasse dérivée des arbres, des résidus agroforestiers, des plantes aquatiques et des agricultures constitueraient des matières premières renouvelables et polyvalentes pour l'industrie chimique. Les plantes, puits de carbone, convertissent le dioxyde de carbone grâce au processus de photosynthèse en métabolites primaires et secondaires. Ces deux familles de produits peuvent être largement exploitées au niveau industriel. Les métabolites primaires sont les lipides, les protéines et la partie lignocellulosique, cette dernière est constituée des glucides (sucres simples, cellulose, hémicellulose, amidon, etc.) et de lignine, la partie lignocellulosique représente un grand volume de la biomasse qui peut être généralement convertie en biocarburants mais aussi en nouveaux sucres. Les métabolites secondaires sont des composés d'une valeur aussi élevée, présents à un faible volume dans les plantes (les résines, les terpènes, les triglycérides, les alcaloïdes, etc.), ils peuvent être utilisés pour la production de produits chimiques d'une valeur élevée tels que des arômes alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques et neutraceutiques, etc., tout en utilisant des techniques de traitement intégrées (diverses combinaisons de matières premières et de technologies de conversion produisant une variété de produits)[18].

Au cours des dernières années, des importantes mesures pour la transition vers une bioéconomie ont été prises. C'est une économie fondée sur l'utilisation innovante et rentable de la biomasse, pour la production à la fois des bioproduits et de bioénergie qui devrait être guidée par des systèmes de bioraffinage intégrés et bien développés[19]. Le concept de bioraffinage englobe le traitement durable de la biomasse dans une gamme de produits commercialisables et d'énergie (Figure 1). La bioraffinage comprend alors toutes les installations qui permettent la conversion de la biomasse en carburants, énergie, produits chimiques, matériaux ou en alimentation humaine et animale. Plusieurs technologies, y compris la bromatologie, la bioingénierie, la chimie des polymères et l'agriculture ont été élaborées par des différents domaines appropriés pour accomplir les processus de la conversion de la biomasse en produits respectueux de l'environnement à valeur ajoutée, et ainsi, des coproduits sont obtenus à la place des sous-produits[20].

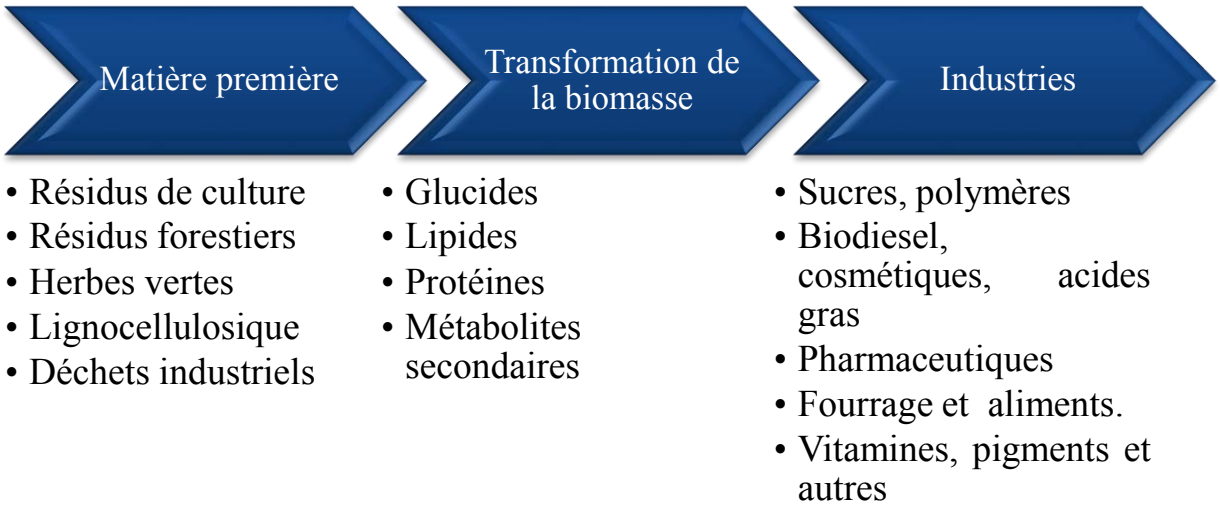


Figure 1: Schéma de base du système de bioraffinerie

1.2 Les systèmes de bioraffinerie

1.2.1 Le bioraffinage lignocellulosique

Parmi les bioraffineries industrielles à grande échelle, le bioraffinage lignocellulosique, qui utilise des matières premières naturellement sèches telles que la biomasse contenant de la cellulose, a éventuellement reçu le plus de succès. Ce succès est dû d'une part à la disponibilité facile des matières premières (paille, roseau, herbes, bois, etc.), et d'autre part à la bonne position des produits obtenus à la fois dans le marché pétrochimique traditionnel et dans les futurs marchés de produits biologiques. Les lignocelluloses se composent essentiellement de

trois fractions chimiques: (a) l'hémicellulose / polyoses, un polymère de sucre avec prédominance des pentoses, (b) la cellulose, un polymère de glucose et (c) la lignine, un polymère de phénols[21]. Les produits potentiels de la bioraffinage lignocellulosique sont illustrés à la Figure 2.

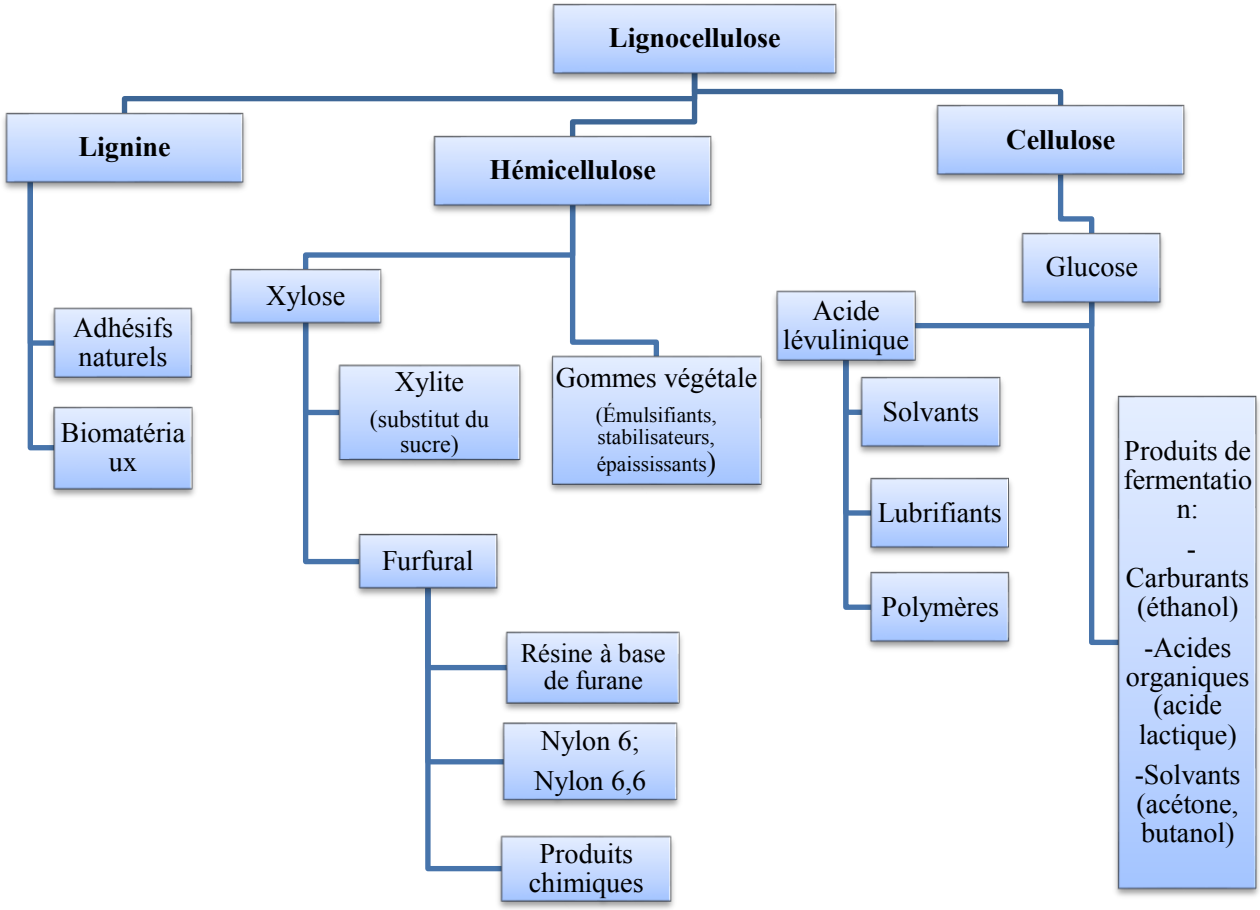


Figure 2: Chaîne de procédé dans un bioraffinage lignocellulosique

1.2.2 Le bioraffinage céréalier

Le bioraffinage céréalier reposant sur l'utilisation de la plante de céréale entière telle que le seigle, le blé, et le maïs. La première étape est la séparation mécanique en graines et en paille, qui sont obtenus dans presque la même quantité. La paille représente une matière lignocellulosique qui peut ensuite être traitée dans un bioraffinage lignocellulosique. De plus, la paille peut être utilisée comme matière de départ pour la production des carburants et du méthanol. Les graines peuvent être soit transformées en amidon ou directement utilisées après broyage. Le tourteau après broyage peut être traité par extrusion et utilisé ensuite comme liant

ou adhésif entre-autres, alors que l'amidon peut être polymérisé ou estérifié pour l'obtention des différents coproduits[22].

1.2.3 Le bioraffinage vert

Le bioraffinage vert qui utilise la biomasse humide, comme l'herbe verte provenant de la culture des prairies permanentes et les autres cultures vertes (la luzerne, le trèfle, ou de céréales immatures issues de la culture extensive). Ainsi, la biomasse humide est séparée par des techniques spécialisées en tourteaux riches en fibres et en jus riche en éléments nutritifs. Le tourteau contient généralement de la cellulose, de l'amidon, des colorants, des pigments, et d'autres substances organiques. Le jus peut être traité pour l'obtention des produits tels que l'acide lactique et les dérivés correspondants, des acides aminés et des protéines, ou de l'éthanol[23].

1.2.4 Le bioraffinage oléagineux

De nombreux facteurs sociétaux tels que l'épuisement des ressources fossiles et les préoccupations environnementales ont poussé les industries des huiles végétales vers le développement d'une raffinerie à base de biomasse oléagineuse. Les partenaires traditionnels, à savoir, les fournisseurs de semences de cultures, les agriculteurs, les coopératives et les producteurs d'huiles végétales sont rejoints par des entreprises chimiques et biochimiques et des spécialistes de développement durable afin de travailler ensemble pour l'établissement de bioraffinage oléagineux[24].

Le bioraffinage oléagineux est devenu alors un des plus importantes sources des bioproduits. La production mondiale en huiles végétales estimée en 2014 est de l'ordre de 450 Mt / an, ce chiffre devrait atteindre 500 Mt d'ici 2020, environ 26% de cette production restent comme résidus ou tourteaux après extraction des huiles[25].

À l'échelle mondiale, les huiles végétales sont principalement extraites de soja, de palmier, de colza, de tournesol, de coton, de noix de coco, d'olives et de ricin. Aujourd'hui, les principaux produits de la bioraffinage d'huiles végétales sont utilisés pour la consommation humaine (80%) et les applications traditionnelles non alimentaires (20%) y compris les biocarburants, les produits cosmétiques ou les détergents. Les résidus végétaux et les sous-produits du traitement des huiles sont en fait principalement utilisés comme engrais ou pour l'alimentation animale[26].

En outre, la production oléochimique mondiale annuelle a atteint 7,7 millions de tonnes d'acides gras et de 2 millions de tonnes d'alcools gras ; la majorité des dérivés d'acides gras sont utilisés

comme agents tensio-actifs dans les savons, les détergents et les produits de soins personnels. Les sources majeures pour ces applications sont les huile de noix de coco, de palme et de palmiste, qui sont riches en acides gras C12-C18 saturés et mono-insaturés. Alors que les huiles riches en acides gras insaturés, comme l'huile de colza qui est constitué principalement d'acide oléique, sont utilisées pour la production des biolubrifiants[25].

Les triglycérides sont présents à près de 99% dans les huiles végétales. Les triglycérides peuvent être clivés en biodiesel et en glycérol par une réaction de transestérification. La production de biodiesel à l'échelle mondiale a considérablement augmenté durant ces dernières années, un pourcentage élevé du biodiesel provient des huiles de palme, de colza et de soja. La production de biodiesel en septembre 2016 est estimée d'environ 135 millions de gallons, cette quantité coproduit environ 10% de glycérol. Le glycérol peut être ainsi purifié et vendu pour une variété d'utilisations ; par exemple, il peut servir de matière première pour la digestion anaérobie[27].

Il existe également une catégorie importante de graines oléagineuses qui produisent des cires, comme la cire liquide provenant de graines de jojoba et les cires solides collectées à partir du carnauba ; ces cires peuvent être exploitées dans des applications à haute valeurs ajoutées comme les produits pharmaceutiques ou cosmétiques[28].

1.2.5 Bioraffinage des Aroma Tincto Oleo Crops (ATOC)

Etant donné que le processus de séparation de la biomasse peut être individualisé, et dans le but d'atteindre une valorisation globale des graines de l'ATOC, le concept de bioraffinage est appliqué dans la présente étude. Ce concept est basé sur un procédé séquentiel alliant des extractions d'huile végétale (lipides majeurs et mineurs) et d'huile essentielle suivi par une valorisation des sous-produits pour des productions alimentaires et non-alimentaires (Figure 3).

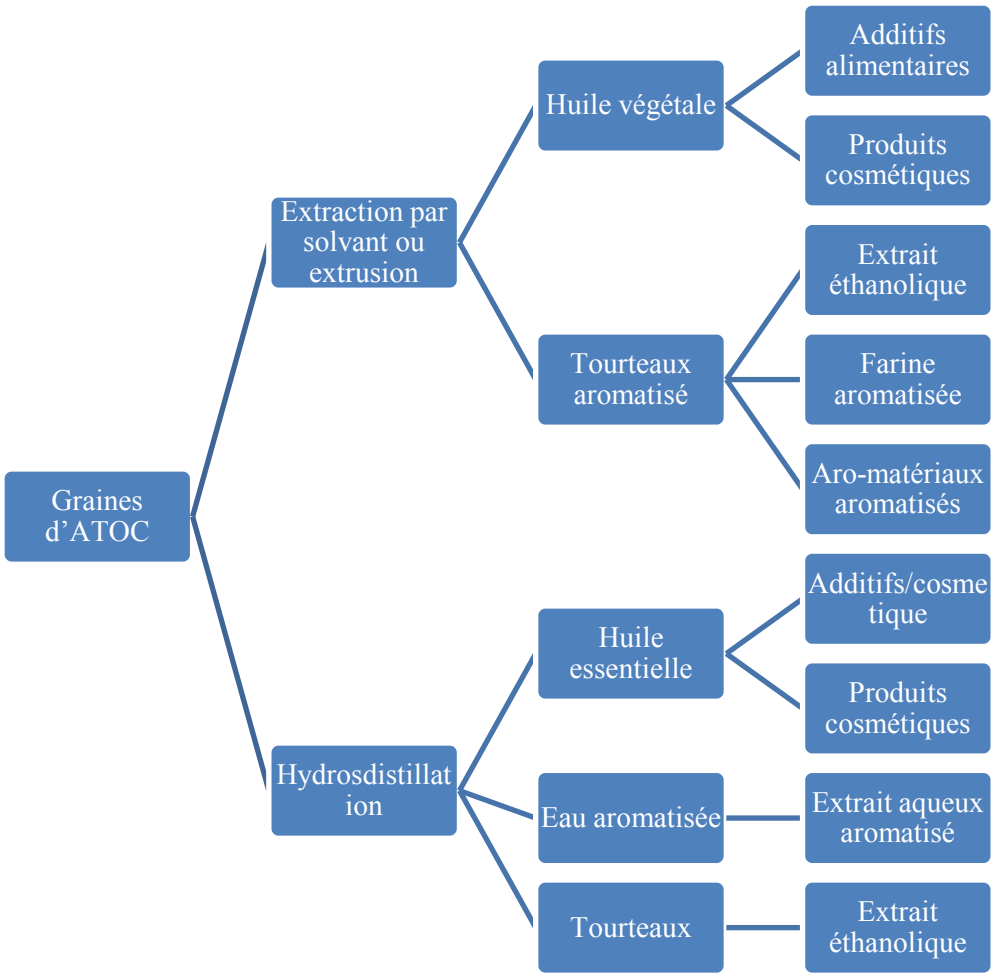


Figure 3: Schéma du concept du bioraffinage des ATOC

Des procédés chimiques respectant les six principes fondateurs de l'extraction verte ou l'éco-extraction et visant à assurer un niveau élevé de protection de l'environnement sont ainsi utilisés, ceci est réalisé en minimisant la consommation énergétique des procédés, en remplaçant les solvants organiques traditionnellement utilisés dans les procédés d'extraction par des substances alternatives (sans solvant, eau…), et en favorisant la création de coproduits au lieu des déchets.

1.3 Les huiles végétales

Les huiles végétales sont des lipides et des matières grasses obtenus, à partir de graines, de fruits ou de noix des plantes oléagineuses, par différents procédés d'extraction qui restent liquides à température ambiante. Ces huiles sont principalement constituées de triglycérides connus sous le nom de triacylglycérol (TAG) constitués d'une molécule de glycérol attachée à 3 acides gras insaturés ou saturés combinés sous forme d'esters[29]. Les huiles végétales sont plus riches généralement en acides gras insaturés, ils contiennent également une faible

proportion d'autres substances lipophiles telles que les stérols, les acides gras libres, les tocophérols et d'autres composés. Les huiles végétales obtenues à partir de différentes espèces présentent une composition différente (Figure 4), ces huiles et leurs divers composants lipidiques sont largement utilisés dans les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, oléochimiques, etc…[30]. Cependant, les utilisations et les propriétés des huiles végétales varient en fonction de la variété, et du type et des proportions des acides gras présents (Tableau 1).

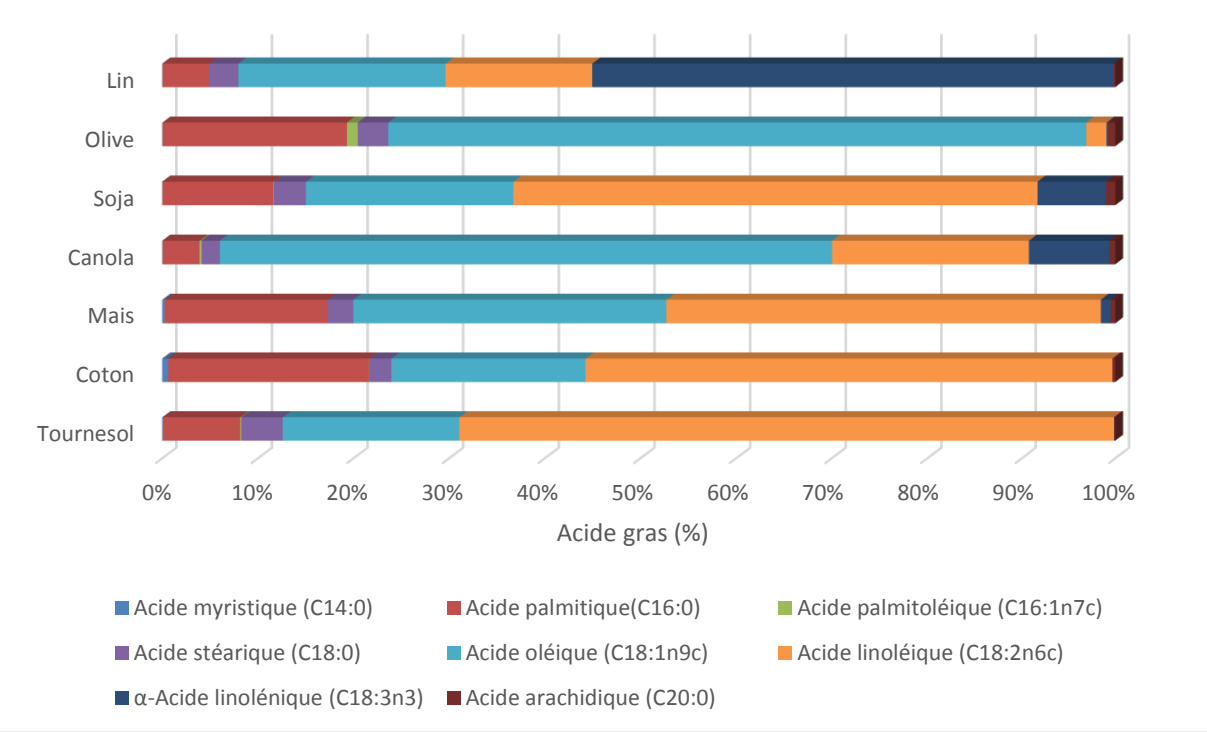


Figure 4 : Composition en acides gras pour différentes huiles végétales[31]–[33]

Tableau 1 : Profil des acides gras saturés et insaturés pour différentes huiles végétales [31]–[33]

Huile	AGS (%)	AGMI (%)	AGPI (%)	AGPI/AGS
Lin	8,15	22,04	69,81	6,56
Olive	15,28	77,00	7,72	0,50
Soja	15,10	21,73	63,17	4,18
Canola	6,96	64,42	28,60	4,10
Mais	13,46	26,11	60,43	4,49
Coton	25,73	17,49	56,78	2,20
Tournesol	12,36	15,93	71,71	5,80

1.3.1 Méthodes d'extraction

Les huiles végétales sont extraites souvent par des méthodes d'extraction au solvant et par des méthodes instrumentales qui reposent sur les propriétés physiques et chimiques des lipides. La

sélection de la méthode d'extraction dépend de divers facteurs, y compris la nature du matériel végétal, le but de l'analyse et l'instrumentation disponible[34].

Le concept chimique 'like dissolve like' est le principe de base derrière l'extraction des huiles à partir d'un matériel végétal durant une extraction par solvant. Un solvant idéal exige un niveau élevé de spécificité vis-à-vis des lipides, il doit être suffisamment volatil pour assurer une faible énergie de distillation[35]. Le Soxhlet a été la technique de laboratoire la plus commune pour l'extraction des huiles, elle se compose de trois compartiments principaux: un ballon contenant le solvant à chauffage continu, un extracteur Soxhlet avec une cartouche qui contient le solide à extraire et un réfrigérant. Le solvant est évaporé et condensé dans la chambre Soxhlet, une fois que la chambre est remplie, le solvant retombe automatiquement dans le ballon et s'évapore de nouveau, cette opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction complète soit réalisée. Le Soxhlet est une technique d'extraction bien établie consistant en une simple mise en œuvre, une manipulation peu coûteuse, et permettant une meilleure reproductibilité et une grande efficacité dans la production d'huile[36].

Le n-hexane est le solvant le plus couramment utilisé pour extraire des huiles d'origine végétale. Cependant, l'hexane est classé le solvant numéro 1 dans la liste des 189 polluants atmosphériques dangereux par l'US Environmental Protection Agency[37]. L'utilisation des solvants moins toxiques tels que le cyclohexane a augmenté actuellement pour des raisons environnementales, de santé et de sécurité.

Le pressage est de loin le plus important des procédés d'extraction d'huile. La presse à huile à extrusion mono-vis est constituée d'une vis sans fin tournant lentement à l'intérieur d'un fourreau cylindrique, l'action mécanique de compression permet l'expression du liquide huileux, et de le séparer du solide résiduel ou notamment le tourteau gras. Le tourteau est récupéré à partir d'une buse délimitant un espace annulaire de différents diamètres. Le rendement d'huile dépend de différents facteurs tels que la vitesse de rotation de la vis, le diamètre de la buse et de la distance vis-buse[38].

1.3.2 Les acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe saturée ou insaturée, constituée le plus souvent de 4 à 22 atomes ayant des différents nombre et positions de doubles liaisons entre les atomes de carbone[39]. Les acides gras sont constitués principalement d'un nombre pair d'atomes de carbone, ceux qui ne contiennent pas des doubles liaisons carbone-carbone sont appelés acides gras saturé et ceux qui contiennent des doubles liaisons sont appelés acides gras insaturés, ces derniers sont divisés en deux classes : les acides

gras mono-insaturés (AGMI) ayant une seule liaison double dans leurs chaine et les acides gras polyinsaturés (AGPI) ayant au moins deux double liaisons dans leurs chaine alkyle. Parmi plus de 1000 acides gras différents connus dans le règne végétal à ce jour, plus de 300 ont été étudiés, de ceux-ci, environ 20-25 acides gras sont produits largement dans la nature (Tableau 2) et utilisés dans des applications nutritionnelles, cosmétiques et pour la production de biodiesel[39].

Tableau 2 : Noms chimiques et descriptions de certains acides gras communs

Symbole	Nom systématique	Nom commun	Formule générale	Point de fusion (°C)		Point d'ébullition (°C (10 mmHg))	
	Acides gras saturés			Acide	Ester méthylique	Acide	Ester méthylique
10:0	Caprique	Décanoique	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31.0	-13,5	150	108
12:0	Laurique	Dodécanoique	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44,8	4,3	173	133
14:0	Myristique	Tetradécanoique	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54,4	18,1	193	161
16:0	Palmitique	Hexadécanoique	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62,9	28,5	212	184
18:0	Stéarique	Octadécanoique	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70,1	37,7	227	205
20:0	Arachidique	Eicosanoique	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	76,1	46,4	248	223
22:0	Béhénique	Docosanoique	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	80,0	53,2	263	240
24:0	Lignocérique	Tetracosanoique	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	84,2	58,6	-	198

	Acides gras insaturés		Formule générale	Famille oméga			
16:1	Palmitoléique	9-hexadécénoique	$C_{16}H_{30}O_2$	7	0,5	-34,1	180	182
18:1	Oléique	9-octadécénoique	$C_{18}H_{34}O_2$	9	16,3	-20,2	223	201
18:2	Linoléique	9,12-octadécadienoic	$C_{18}H_{32}O_2$	6	-6,5	-43,1	224	200
18:3	α-Linoléique	9,12,15-octadécatriénoique	$C_{18}H_{30}O_2$	3	-12,8	-52,4	225	202
20:4	Arachidonique	5,8,11,14-eicosatétraénoique	$C_{20}H_{32}O_2$	6	-49,5		163	194
22:1	Erucique	13-docosénoique	$C_{22}H_{42}O_2$	9	-33,5	-3,5	25	242

1.3.3 Les phytostérols

Les phytostérols ou stérols végétaux constituent un large groupe des triterpènes structurellement semblables au cholestérol (Figure 5). Les huiles végétales sont les sources naturelles les plus riches en phytostérols, ils sont produits sous forme de stérols libres ou d'ester d'acides gras : les phytostérols libres sont extraits à partir de la fraction insaponifiable des huiles alors que les esters sont décomposés en phytostérols libres après la saponification de l'huile végétale[40].

Plus de 250 stérols végétaux ont été identifiés (Figure 6), la structure chimique des phytostérols est très similaire à celle du cholestérol, avec une double liaison C-5 et un groupe 3β-hydroxyle, mais avec des modifications structurelles de la chaîne latérale C-24. Les phytostanols ne sont pas abondants, ils sont produits généralement par la saturation des phytostérols au niveau C-5. Dans la figure 5 : (A) représente la structure chimique du cholestérol, (B) les phytostérols les plus abondants qui sont le campestérol et le β-sitostérol, le 24-méthylique et le 24-éthylique analogues du cholestérol, respectivement, et (C) la structure chimique de l'ergostérol, du brassicastérol et du stigmastérol, qui sont des phytostérols avec une insaturation de la chaîne latérale C-22[41].

Comme le cholestérol dans les cellules de mammifères, les phytostérols jouent un rôle important dans la structure et le fonctionnement des membranes des cellules végétales. Leur accumulation dans les graines constitue un réservoir permettant la différenciation et la prolifération des nouvelles cellules et des plantules. La synthèse active de stérol se produit après la germination de la graine, puis diminue graduellement à mesure que la graine mûrit. Ils agissent également comme substrats pour une grande variété de métabolites secondaires tels que les glycoalcaloïdes, les cardénolides et les saponines[42].

Le régime humain habituel contient actuellement environ 200 à 300 mg par jour de pyhtostérols. Plus l'apport alimentaire des phytostérols est élevé, plus l'absorption de cholestérol est faible et ensuite plus le niveau de cholestérol sérique est faible[42].

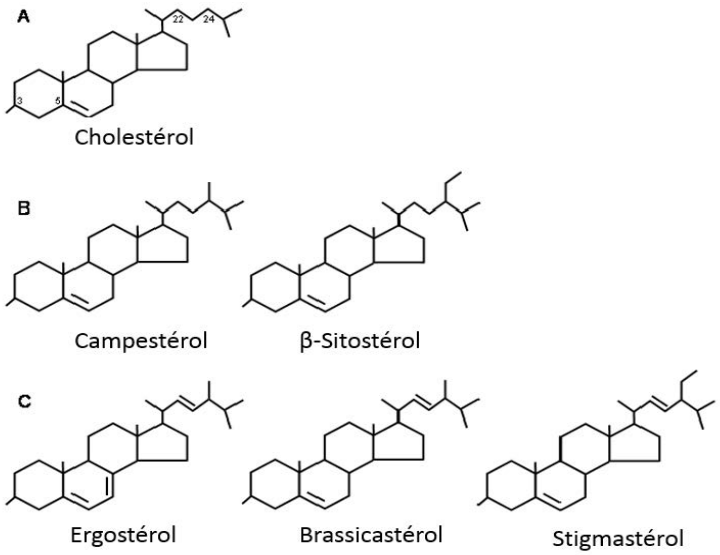


Figure 5 : Les structures chimiques du cholestérol et les principaux phytostérols

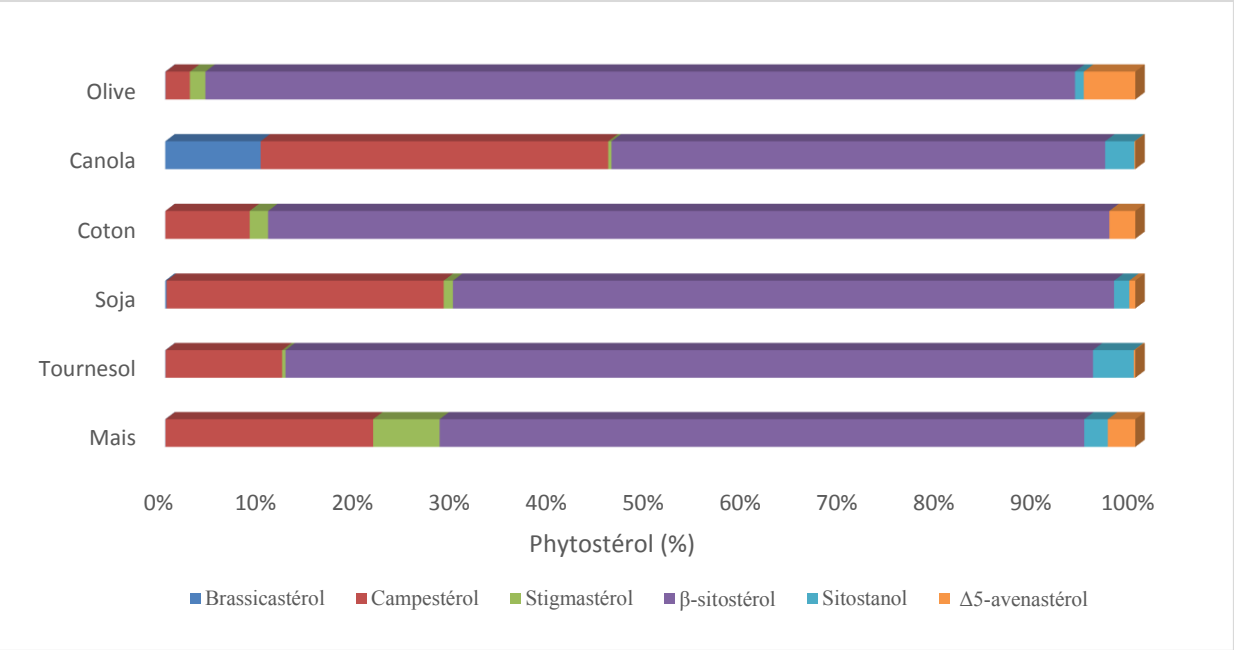


Figure 6 : Composition en phytostérols pour différentes huiles végétales[43]–[46]

1.4 Les huiles essentielles

Les huiles essentielles consistent en un mélange de composés organiques volatils provenant d'une seule source botanique et contribuant à la saveur et au parfum d'une plante.

Le mot « huile » est utilisée pour indiquer un liquide qui est insoluble dans, et immiscible avec l'eau ; alors que le mot « essentiel » est utilisé pour refléter la nature intrinsèque, ou l'essence de la plante. Actuellement, plus de 400 espèces sont commercialement exploitées pour leurs matières premières aromatiques. Les huiles essentielles sont largement employées en médecine et dans l'industrie cosmétique et parfumerie. Cependant, étant des mélanges complexes de substances chimiques, chaque effet biologique exposé par une huile essentielle est due aux actions synergiques d'un ou de plusieurs de ses constituants[47].

1.4.1 Méthodes d'isolation

Les huiles essentielles sont généralement obtenues par hydrodistillation ou distillation à vapeur. Lors de la distillation, les constituants volatils du matériel végétal sont vaporisés puis condensés par refroidissement pour produire un mélange non miscible d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse. Le produit huileux obtenu est un mélange complexe de composés biologiquement actifs, principalement odoriférantes et colorés parfois. La phase aqueuse est connue sous le nom d'hydrosol ou d'eau aromatisée, elle contient également des composés odoriférants, mais à des concentrations beaucoup plus faibles que l'huile essentielle[48].

1.4.2 Constituants de l'huile essentielle

Les huiles essentielles sont composées chacune d'un ou plusieurs groupes fonctionnels attachés à un squelette hydrocarboné (Figure 7). La plupart des groupes fonctionnels contiennent des hétéroatomes notamment de l'oxygène, les composés actifs peuvent être divisés en quatre groupes selon leur structure chimique: terpènes, terpénoïdes, phénylpropènes et "autres". Ce sont les effets combinés de ces constituants et leurs proportions qui constituent l'identité propre à chaque huile, et qui déterminent leurs caractéristiques telles que l'odeur, les propriétés thérapeutiques et la toxicité. Environ 10 000 molécules ont été identifiées jusqu'au aujourd'hui. Les huiles essentielles sont généralement polymoléculaires : elles sont composées de quelques molécules en grande quantité, plus d'une multitude d'autres molécules en état de traces[49].

Les produits chimiques dans les huiles essentielles sont des métabolites secondaires, qui jouent un rôle important dans la défense des plantes comme ils possèdent souvent des propriétés antimicrobiennes. L'intérêt pour les huiles essentielles et leur application dans la conservation des aliments a été amplifié ces dernières années par une perception de plus en plus négative des conservateurs synthétiques par les consommateurs[50].

Les terpènes (Figure 7) sont des hydrocarbures issus de la combinaison de plusieurs unités d'isoprène (C_5H_8). Elles sont synthétisées dans le cytoplasme des cellules végétales, cette synthèse se déroule via la voie de l'acide mévalonique à partir de l'acétyl-CoA. Les terpènes principaux sont les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) et les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), mais des chaînes plus longues existent également, telles que les diterpènes ($C_{20}H_{32}$), les triterpènes ($C_{30}H_{40}$), etc.[51]

Les terpénoïdes sont des terpènes qui ont subi des modifications biochimiques via des enzymes qui ajoutent des molécules d'oxygène et déplacent ou éliminent des groupes méthyliques. Les terpénoïdes peuvent être subdivisés en alcools, esters, aldéhydes, cétones, éthers, phénols et époxydes.

Les phénylpropanoïdes ont leur nom du groupe phénol aromatique à six atomes de carbone et de la queue du propène à trois atomes de carbone de l'acide cinnamique, produit dans la première étape de la biosynthèse du phénylpropanoïde. Ils constituent une partie relativement petite des huiles essentielles, et ceux qui ont été étudiés plus en profondeur sont l'eugénol, l'isoeugénol, la vanilline, le safrol[50].

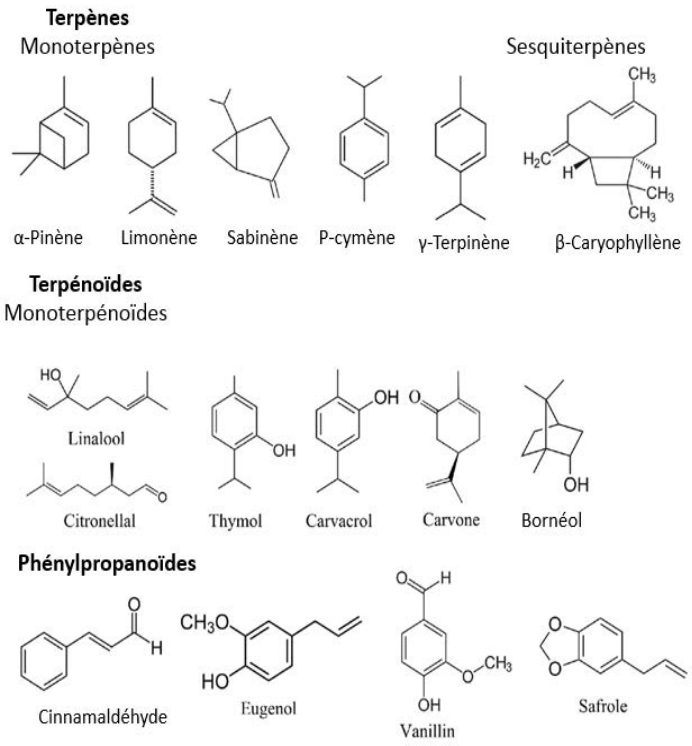


Figure 7 : Structures chimiques de certains constituants d'huiles essentielles

1.5 Les composés phénoliques

"Composés phénoliques" est un terme générique qui fait référence à un grand nombre de composés (plus de 8 000) largement dispersés dans tout le règne végétal et caractérisé par le fait d'avoir au moins un cycle aromatique avec un ou plusieurs groupes hydroxyle attachés. Les phénols constituent l'un des groupes les plus largement répandus de composés phytochimiques, ils sont produits dans les plantes sous forme de métabolites secondaires via la voie de l'acide shikimique. Phénylalanine ammonia-lyase est l'enzyme clé qui catalyse la biosynthèse des phénols à partir de l'acide aminé aromatique, la phénylalanine. Étant des molécules phytochimiques, les phénols ne peuvent pas être synthétisés par les humains et les animaux, ils font alors une partie intégrante de l'alimentation humaine et animale, ils sont présents dans plusieurs aliments et boissons d'origine végétale, par exemple, les légumes, les fruits, le café, le thé, etc…. en plus d'être présent naturellement dans de nombreux aliments, les composés phénoliques peuvent être extraits à partir de leurs sources, et par la suite, peuvent être ajoutés à certains aliments[52]. Les composés phénoliques ont plusieurs rôles dans les plantes, y compris attirer des insectes pour la dispersion des graines et la pollinisation. Ils font également partie du système de défense naturel contre les champignons, les virus et les bactéries et ils peuvent agir comme contrôleurs d'hormones végétales. En outre, ces dernières années, les composés

phénoliques ont été intensément étudiés en raison de leurs effets potentiels sur la promotion de la santé. Les composés phénoliques présentent une large gamme de propriétés physiologiques, y compris des effets anti-allergiques, anti-inflammatoires, antimicrobiens, antithrombotiques et cardioprotecteurs. Mais l'action la plus importante des phénols est leur activité antioxydante, cette activité est liée à leurs structures chimiques qui leur confère des propriétés redox. Ils peuvent jouer un rôle important dans l'adsorption et la neutralisation des espèces réactives d'oxygène et la décomposition des peroxydes[53]–[55].

La plupart des composés phénoliques naturels sont présents sous forme des conjugués avec des mono- ou des polysaccharides, ils peuvent également se présenter sous forme de dérivés liés à des groupes fonctionnels tels que des esters et des esters méthyliques. Cette diversité structurelle aboutisse à une vaste gamme de composés phénoliques qui existent dans la nature, les composés phénoliques (Figure 8) peuvent être classés alors en plusieurs catégories en fonction de leurs structures chimique telles que les flavonoïdes, les acides phénoliques et autres[56].

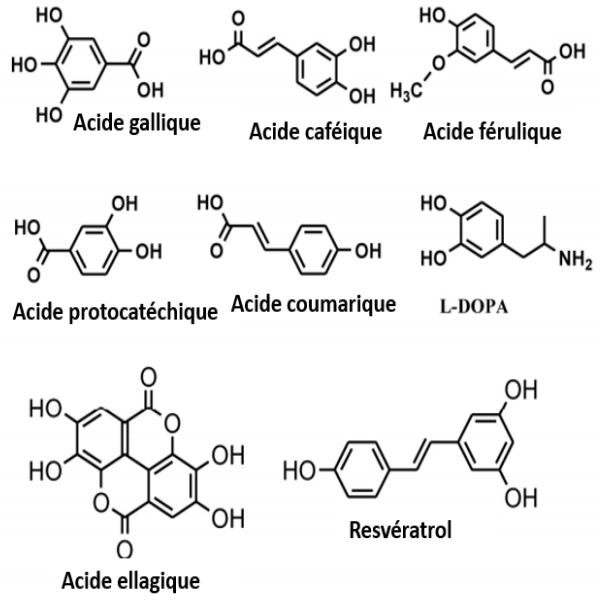


Figure 8 : Structure de certains composés phénoliques communs dans les plantes

1.5.1 Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont le groupe le plus commun et le plus largement distribué de composés phénoliques végétaux, ce qui représente plus de la moitié des huit mille naturels composés phénoliques présents dans la nature, ils se produisent pratiquement dans toutes les parties de la plante, en particulier les cellules végétales de photosynthèse en réponse à une infection microbienne, leur activité est structure-dépendante[57].

Ce sont des composés de faible poids moléculaire, composés de quinze atomes de carbone, disposés en configuration C6-C3-C6. Fondamentalement, leur structure se compose de deux cycles aromatiques A et B, reliés par un pont à 3 carbones généralement sous forme d'un noyau hétérocyclique, C (Figure 9). Ils sont classés selon leurs structures moléculaires en flavonols, flavones, flavanones, isoflavones, catéchines, anthocyanidines et chalcones[58].

En tant que composants diététiques, les flavonoïdes exercent une large gamme d'activités biologiques ; ceux-ci incluent leurs effets anti-inflammatoire, antibactérien, antiviral, antiallergique, ainsi que leurs forte capacité antioxydante.

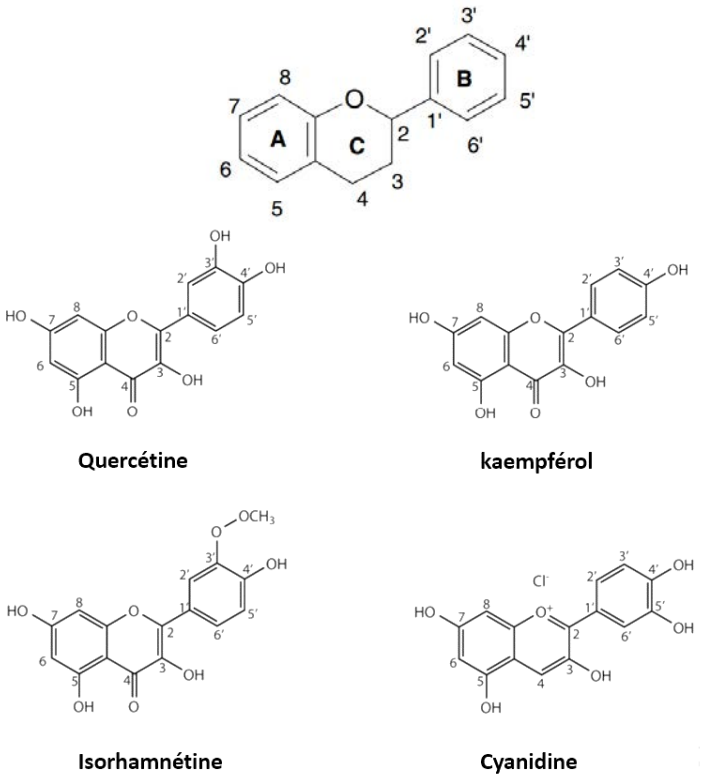


Figure 9 : Structure générique d'une molécule de flavonoïde et structure de certains flavonoïdes communs dans les plantes

1.5.2 Les acides phénoliques

Les acides phénoliques sont l'une des autres classes phénoliques principales règne végétal, ils sont caractérisés, ils sont synthétisés sous forme d'esters, de glycosides ou d'amides, mais rarement sous forme libres. Les acides phénoliques se trouvent généralement sous formes d'une de ces deux structures: l'acide hydrocinnamique et l'acide hydrobenzoïque. Les dérivés de l'acide hydrocynnamique comprennent les acides ferulique, caféique, coumarique et sinapique, tandis que les dérivés d'acide hydrobenzoïque sont constitués d'acides gallique, vanillique et protocatechuique (Figure 8).

Les acides hydrocinnamiques sont les plus importants, ils sont caractérisés par une structure C6-C3. Ils sont trouvés abandonnement dans les plantes où ils sont utilisés dans les stratégies structurelles et chimiques de défense des plantes. Ils peuvent se produire librement ou en tant que composants de polymères (paroi cellulaire)[59].

1.6 L'activité biologique

1.6.1 L'activité antioxydante

Les espèces réactives de l'oxygène (ERO) comprennent les radicaux libres et les espèces non-radicalaires. Les radicaux libres sont des molécules caractérisées par la possession d'un électron non apparié qui essaie constamment de trouver un homologue (le superoxyde, l'oxyde nitrique et le radical hydroxyle ($OH^{\cdot}$)) ; les oxydants non-radicalaires comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) forment ultérieurement des radicaux libres dans les tissus par diverses réactions chimiques. La plupart des ERO sont produites par les cellules pendant le métabolisme, ils peuvent être produites par des sources exogènes de ERO comme la pollution, le soleil, le tabac, etc… La surproduction de radicaux libres conduit à un stress oxydatif, un processus délétère qui peut causer des dommages aux structures cellulaires, y compris les lipides, les protéines et l'ADN ce qui peut être la cause de plusieurs maladies courantes et des maladies dégénératives liées à l'âge[60].

Un antioxydant peut être défini comme toute substance qui, lorsqu'elle est présente à des faibles concentrations par rapport à celle d'un substrat oxydable, retarde significativement l'oxydation de ce substrat. Les plantes sont une source potentielle d'antioxydants naturels ; elles les utilisent pour neutraliser les espèces réactives d'oxygène afin de survivre, ces antioxydants sont considérés comme des substances indispensables pour lutter contre différentes maladies humaines surtout les maladies cardio-vasculaires, en plus ils sont considérés comme des agents anti-cancérigènes et antivieillissement puissants[61].

1.6.1.1 Activité du piégeage du radical libre DPPH

La méthode de piégeage de radicaux libres est considérée comme étant la première approche pour évaluer le potentiel antioxydant d'un composé, d'un extrait ou d'une autre source biologique. C'est la méthode la plus simple, dans laquelle le composé ou l'extrait est mélangé avec la solution de DPPH et l'absorbance est évaluée après une période définie.

DPPH se caractérise par un radical libre stable (un électron non apparie sur un atome du pont d'azote). Du fait de cette délocalisation, les molécules ayant un radical ne forment pas des dimères, DPPH• reste dans sa forme monomère relativement stable à température ordinaire,

cette délocalisation donne lieu à une couleur violette foncée, mesurable par spectrophotométrie en solution d'éthanol à environ 520 nm. La présence d'une solution de DPPH avec une substance qui peut céder un atome d'hydrogène donne naissance à une forme réduite de DPPH associé avec une perte de la couleur violette, la couleur de la solution devient alors de plus en plus jaunâtre, la mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration violette de la solution[62].

1.6.2 L'activité antibactérienne

Parmi les maladies qui nous touchent, les infections bactériennes sont les plus courantes ; ainsi, plus de 50 ans de recherches approfondies ont été lancées pour la réalisation de nouveaux médicaments antimicrobiens isolés à partir de différentes sources. Malgré les progrès dans le développement des composés antibactériens, en raison du développement de bactéries multirésistantes, on a toujours besoin des investigations incessantes pour trouver de nouveaux agents antibactériens.

Le règne végétal constitue un lieu de recherche potentiel. En effet, les plantes supérieures développent des métabolites secondaires, qui sont pharmacologiquement actifs. Ces métabolites font souvent une partie du propre mécanisme de protection de la plante contre les phytopathogènes. Le développement de métabolites secondaires peut être une partie du programme normal de croissance de la plante (composés préformés), ou peut se produire en réponse à une attaque pathogène (composés induits). Ces produits dérivés des plantes peuvent potentiellement contrôler la croissance bactérienne dans diverses situations et particulièrement pour le traitement des différentes maladies, des nombreuses études cherchent à décrire la composition chimique de ces composés antibactériens végétaux et les mécanismes impliqués dans l'inhibition de la croissance bactérienne.

D'autre part, une plus grande attention est accordée aux méthodes d'évaluation des activités antimicrobiennes. Le choix de la méthode peut être basé sur de nombreux facteurs comme l'aspect pratique, la flexibilité, l'automatisation, le cout et la reproductibilité. Plusieurs essais biologiques tels que diffusion en disque, dilution en bouillon et dilution en gélose sont bien connus et communément utilisés ; il n'y a pas de méthode standardisée pour exprimer les résultats de l'activité antibactérienne, certains auteurs utilisent le diamètre d'inhibition et / ou la concentration minimale d'extrait qui inhibe la croissance des bactérie[63], [64].

1.6.3 L'activité antifongique

Beaucoup d'agents pathogènes fongiques humains développent une résistance aux médicaments antifongiques déjà existants, tels que le fluconazole et l'amphotéricine B. Par conséquent, il existe un besoin urgent d'agents nouveaux, plus sûrs et plus efficaces pour lutter contre les infections fongiques graves. Les plantes plus élevées sont une source riche de métabolites secondaires bioactifs de grande variété tels que des tanins, des terpénoïdes, des saponines, des alcaloïdes, des flavonoïdes et d'autres composés, ayant des propriétés antifongiques in vitro. Dans la recherche de nouveaux médicaments antifongiques, de nombreuses plantes ont été testées pour leur activité antifongique et leur mode d'action. Les métabolites antifongiques des plantes peuvent être des inhibiteurs préformés qui sont présents de manière constitutive dans des plantes saines (phytoanticipines), ou ils peuvent être synthétisés de novo en réponse à une attaque de pathogène ou à d'autres conditions de stress (phytoalexines). Ces molécules peuvent être utilisées directement ou considérées comme un précurseur pour développer de meilleures molécules fongicides[65], [66].

1.7 Les Apiaceae

1.7.1 Généralités

Les plantes médicinales et aromatiques ont toujours été une source majeure de matières premières utilisées dans les industries pharmaceutique, cosmétique, aromatique et en parfumerie. Elles sont toujours utilisées en médecine traditionnelle à travers le monde (Tableau 3). En dépit du progrès réalisé dans le domaine des médicaments synthétiques, de nos jours, un grand nombre de médicaments utilisés proviennent des végétaux par applications des technologies modernes aux pratiques traditionnelles[67].

La famille d'Apiaceae (syn. Umbelliferae) est l'une des plus importantes familles de plantes à fleurs. Elle est composée de 300-455 genres et de 3000-3750 espèces. Les membres de la famille des Apiaceae sont distribués partout dans le monde, et principalement dans les régions tempérées du nord et les hautes altitudes des régions tropicales[68].

Les caractéristiques principales des membres d'Apiaceae sont: la nature herbacée aromatique, les feuilles non stipulées et disposées d'une façon alterne, les tiges creuses, les petites fleurs, les inflorescences en ombelle simple ou composée (figure 10), et les fruits ou les graines indéhiscents riches en huiles. Cette famille est bien connue pour ses arômes distinctifs en raison de la présence des cavités sécrétrices constituées de canaux schizogènes de résine, d'huile ou de mucilage qui sont situées dans les fruits, les tiges, les feuilles et les racines[69].

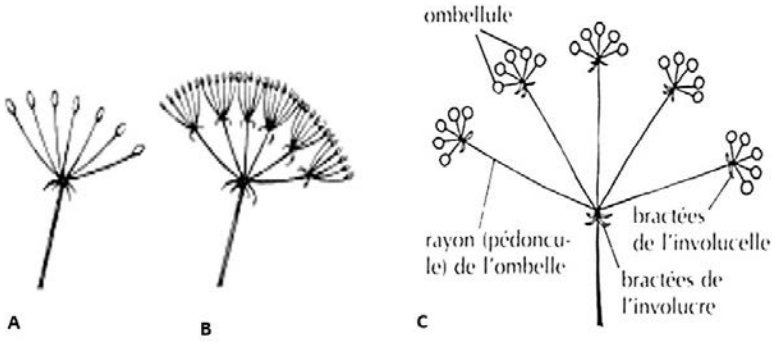


Figure 10 : Ombelle simple (A), ombelle composée (B)[70]**, structure d'une ombelle d'Apiaceae (C)**[71]

La famille des Apiaceae comprend un grand nombre de plantes qui sont utilisées pour différentes fins, y compris la nutrition, la médecine, les boissons, les épices, les répulsifs, les colorants, les cosmétiques, les parfums, etc… Ethno-médicalement, plusieurs espèces de cette famille sont utilisées comme remèdes pour traiter diverses maladies liées aux systèmes digestif, endocrinien, reproducteur et respiratoire. Ceci est dû à leurs richesse en composés phytochimiques et en métabolites secondaires. De plus, plusieurs espèces de cette famille constituent une excellente source d'huiles essentielles, plus de 760 composants de différentes classes chimiques avec un intérêt pharmaceutique élevé sont détectés dans les huiles essentielles au sein de cette famille[72].

Les graines de cette famille sont considérées comme une source prometteuse de l'acide gras peu courant l'acide pétrosélinique (Figure 11): sa teneur dans les huiles de graines d'Apiaceae est généralement supérieure à 50%. Cet acide gras est le seul isomère naturel de l'acide oléique, ayant plusieurs applications industrielles comme matière première oléochimique de haute valeur[73]. Ses produits de clivage - acide adipique et acide laurique - obtenus par ozonolyse sont utilisés pour des fins techniques : l'acide adipique est utilisé pour la production d'adoucisseurs et de nylon. Alors que l'acide laurique (C12:0) est utilisé comme matière première pour la production des adoucisseurs, des émulsifiants, des détergents et de savons[74]. Il a rapporté que plus de la moitié des huiles riches en acide laurique importés par les États-Unis est destinée pour la production des agents tensio-actifs et l'autre moitié dans des produits comestibles[75]. L'addition des huiles riches en acide pétrosélinique dans des produits alimentaires donne lieu à un certain nombre d'avantages en améliorant leurs propriétés texturales sans augmenter le taux de cholestérol LDL dans le sérum sanguin. En plus de son potentiel anti-inflammatoire, l'acide pétrosélinique peut être utilisé dans des formulations

cosmétiques impliquées dans le traitement des cheveux et le soin de la peau en tant qu'agent hydratant[76].

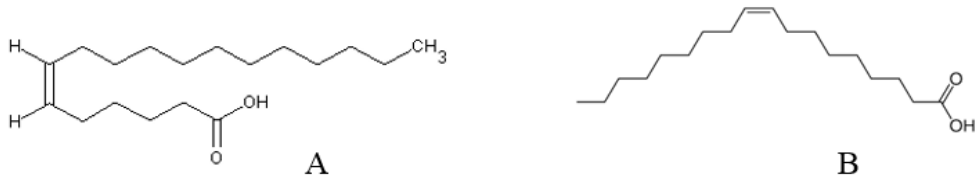


Figure 11 : Structures chimiques de l'acide pétrosélinique (A) et de l'acide oléique (B)

Tableau 3 : Usages ethno-médicinaux de quelques espèces d'Apiaceae

Noms scientifiques	Origines	Usages ethno-médicinaux	Réf.
Coriandrum sativum L.	Région méditerranéenne	Soulagement du spasme, des troubles gastriques, de la bronchite et des troubles gastro-intestinaux tels que l'anorexie et la diarrhée	[77]–[79]
Pimpinella anisum Linn.	Région de la Méditerranée orientale et Asie du Sud-Ouest	Diurétique, utile aussi dans le traitement de l'épilepsie, des problèmes des voies respiratoires, et des attaques d'asthme bronchique	[80]–[82]
Anethum graveolens	Région méditerranéenne et Asie de l'Ouest	Carminatif, légèrement diurétique, galactologue, traitement du grippe chez les bébés et soulagement du hoquet et des coliques	[83]–[85]
Petroselinum crispum Mill.	Région méditerranéenne	Traitement de l'hypertension, des maladies cardiaques et urinaires, du diabète et de la maladie d'Alzheimer,	[86]–[88]
Ferulago cassia Boiss.	Région méditerranéenne, Turquie	Galactagogue, pour traiter les maladies des yeux	[89]
Anthriscus nemorosa	Grèce	Traitement des maladies gastro-intestinales, carminative	[89]
Chaerophyllum villosum	Europe de l'Est	Toux et douleurs à l'estomac causées par le froid	[89]
Ferula oopoda	Asie centrale	Traitement de la toux des nourrissons	[89]
Torilis japonica	Eurasie	Traitement des problèmes du lymphadénite, rhumatisme, impuissance, infertilité, diarrhée chronique	[89]

1.7.2 *Foeniculum vulgare*

1.7.2.1 Présentation

Le fenouil (*Foeniculum vulgare* Mill.) est une plante aromatique biennale native de la région méditerranéenne. Il a été introduit dans de nombreuses régions telles que le sud et l'est de l'Asie, l'Afrique du Sud, la Nouvelle-Zélande et la Russie. C'est une plante herbacée qui pousse jusqu'à une hauteur de 2,5 m avec des tiges creuses et des fleurs jaunes en ombelles, les feuilles sont

plumeuses qui atteignent jusqu'à 40 cm de long, le fruit est une graine sèche de 4-10 mm de long. Toutes les parties de la plante sont aromatiques et peuvent être utilisées de plusieurs façons ; le fenouil est un ingrédient indispensable dans la cuisine moderne française et italienne comme aromatisant dans les produits de boulangerie, les plats de viande et de poisson, les glaces, les boissons alcoolisées en raison de son odeur caractéristique d'anis. On distingue 2 groupes de variétés: le fenouil doux (*F. vulgare* var. Dulce) et le fenouil amer (*F. vulgare* var. Vulgare). Dans la médecine traditionnelle, les graines de fenouil ont été utilisées dans différents remèdes (tableau 5). Cette plante a montré également des propriétés antispasmodique, antiseptique, carminative et antiulcéreux[90],[91], [92].

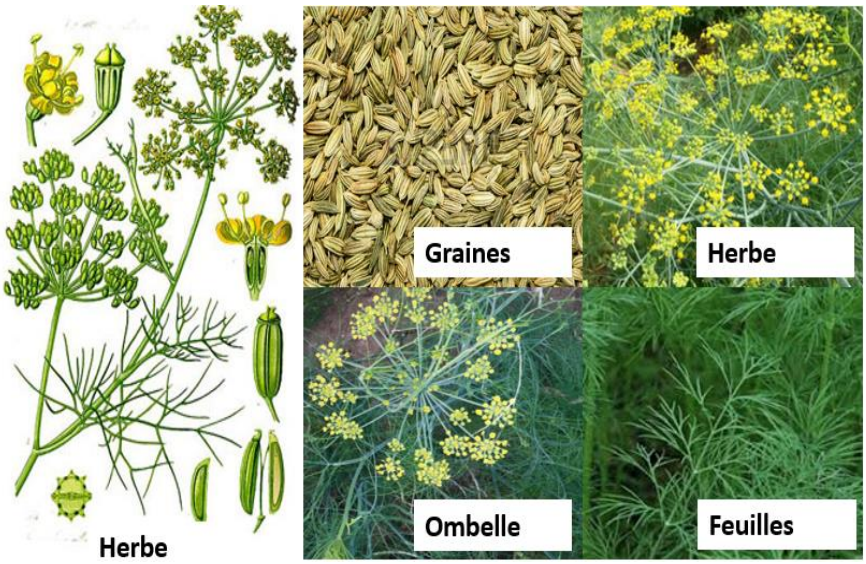


Figure 12: Fenouil (*Foeniculum vulgare*)

1.7.2.2 Composition nutritionnelle du fenouil

Les principaux éléments nutritifs qui entrent dans la composition de graines de fenouil présentent une grande variabilité ; ils sont mentionnés au tableau 6. Les valeurs nutritives de la tige, des feuilles, des inflorescences et des pousses de fenouil sont également étudiées. La teneur en cendres varie de 1,62 dans les tiges à 3,43% dans les feuilles, la teneur en protéines est de 1,08% dans les tiges et 1,37% dans les inflorescences tandis que la teneur totale en sucres varie de 1,29 dans les feuilles à 6,57% dans les pousses, les inflorescences et les tiges présentent les teneurs les plus élevées en carbohydrates (22,81 et 21,91% respectivement), ce contenu est le plus bas dans les feuilles (18,44%)[93], [94].

Les graines de fenouil se composent de 10 à 14,41% d'huile végétale, l'acide pétrosélinique est l'acide gras majeur (70-80%) dans cette huile, d'autres acides gras sont également identifiés tels

que l'acide linoléique, l'acide palmitique et l'acide oléique. D'autre part, les teneurs en stérol et en tocophérol révèlent que les graines de fenouil contiennent 66 mg / 100 g de phytostérols: le stigmastérol, le β-sitostérol et le campestérol sont les principaux composants ; alors que la teneur totale en vitamine E est d'environ 20,1 mg / 100 g, le tocophérol prédominant est le γ-tocotriénol avec 18,2 mg / 100 g. En ce qui concerne les parties aériennes, les feuilles et les pousses présentent la plus haute teneur en tocophérol avec 55,68 et 34,54 µg / g de MS, α-tocophérol montre la concentration la plus élevée dans toutes les parties aériennes du fenouil[91], [95].

Les huiles essentielles peuvent être extraites du fenouil par différentes méthodes, y compris l'hydrodistillation, la distillation à vapeur, l'extraction par solvants classiques, l'extraction par fluide supercritique, la microextraction en phase solide. Cependant, les méthodes de distillation, l'origine du fenouil et les parties (racines, tige, pousses, fleurs et fruits) sont des facteurs qui influent significativement le rendement et la composition chimique des huiles. En général, le contenu d'huile essentielle est de 3 à 6% dans les graines, de 0,62 à 0,92% dans les boutons floraux et de 0,18 à 0,3% dans les tiges et les feuilles. L'huile essentielle est responsable de l'odeur d'anis qui en fait du fenouil un agent aromatisant dans les aliments et les boissons. Plus de 87 composés volatils ont été identifiés dans l'huile de fenouil, le trans-anéthole est le composant principal (figure 13). Le fenchone, l'estragole et le d-limonène se retrouvent également dans les huiles essentielles de fenouil à fortes concentrations[93], [96], [97].

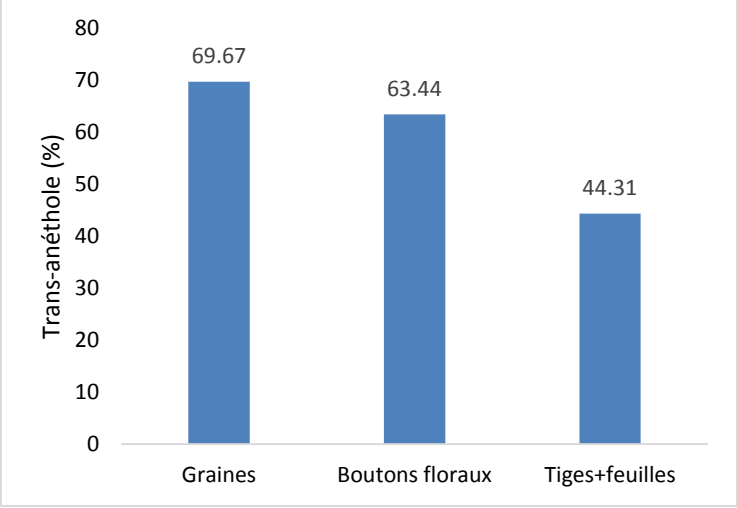


Figure 13 : Pourcentage du trans-anéthole dans les huiles essentielles extraites de différentes parties du fenouil

1.7.2.3 Activités biologiques du fenouil

Les extraits de fenouil sont considérés comme une riche source en composés phénoliques tels que les flavonoïdes, les acides phénoliques, les coumarines et les tannins; l'acide rosmarinique et l'acide chlorogénique sont les principaux composés phénoliques présents dans les extraits méthanoliques de graines de fenouil alors que la quercétine et l'apigénine sont les principaux flavonoïdes. Les teneurs en phénol et en flavonoïdes dans les extraits méthanoliques des graines de *F. vulgar*e sont respectivement de 1017,29 mg EAG / 100g MS et de 695,52 mg EQ / 100g MS. En outre, les extraits méthanoliques des parties aériennes du fenouil ont été étudiés pour leurs contenus en phénols et en flavonoïdes, les résultats montrent une forte teneur en phénol dans les tiges, les plantules, les feuilles et les inflorescences, mais les flavonoïdes ne sont détectés que dans les plantules[93], [98]–[100].

Les extraits huileux, aqueux, méthanoliques, éthanoliques et acétoniques de graines de fenouil ont été étudiés pour leur activité antioxydante en utilisant plusieurs méthodes telles que l'activité du piégeage du radical DPPH, le pouvoir réducteur du fer, le pouvoir réducteur du radical- cation ABTS. Les extraits de fenouil ont montré une capacité antioxydant élevée et dose-dépendante par rapport aux antioxydants standards tels que le BHA, le BHT et l'alpha-tocophérol ; 100 mg d'éthanol et d'extrait aqueux présentent 99,1% et 77,5% de peroxydation d'acide linoléique, cette capacité est plus élevée que celle de l'alpha-tocophérol (36,1%) avec la même dose. L'huile essentielle des graines du fenouil a montré une activité antioxydante plus forte en comparaison avec les extraits aqueux et éthanoliques, une telle activité antioxydante est due à la teneur élevée en polyphénols et flavonoïdes tels que l'acide 3-caffeoylquinique, l'acide 4-caffeoylquinique, l'acide 1,5-O-dicaffeoylquinique, l'acide rosmarinique, l'eriodictyol-7-rutinoside, le quercétine-3-O-galactoside, le kaempférol-3-O-rutinoside et le kaempférol- O-glucoside[101]–[103].

Plusieurs études de l'activité antibactérienne de *F. vulgare* sont rapportées dans la littérature (tableau 4). L'extrait de la tige du fenouil montre une forte inhibition du *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* et *Cladosporium cladosporioides* avec des valeurs du CMI 25, 250 et 125 μg/mL respectivement.

De plus, une activité inhibitrice élevée est présentée par l'huile essentielle de fenouil: les valeurs de CMI et de CMB sont de 1 et 2% contre *Esherichia coli*, et de 2 et 4% contre *Staphylococcus aureus*, respectivement.

De même, l'huile essentielle de *F. vulgare* présente une forte activité antifongique à une dose de 6 µl. L'extrait aqueux des graines de fenouil montre une activité antifongique significative

contre certaines souches de champignons par rapport à la griséofulvine (un fongicide de référence)[104]–[107].

Tableau 4 : Principales souches bactériennes sensibles aux extraits de fenouil[104]–[107]

Partie de la plante	Souche bactérienne
Partie aérienne	*Agrobacterium radiobacter pv. Tumefaciens*, *Erwinia carotovora*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas glycinea*
Tiges	*Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*
Huile essentielle	*Bacillus megaterium*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas syringae*, *Candida albicans*.

1.7.3 *Cuminum cyminum*

1.7.3.1 Présentation

Le cumin (*Cyminum cuminum*) est une plante annuelle délicate et glabre de 10 à 50 cm de hauteur, la tige est bifurquée, les feuilles sont glabres et finement pennatifides, les fleurs sont en ombelles rayonnantes en groupes de 3 à 5, les pétales sont blancs bordés et pointus, le fruit est un schizocarpe d'environ 6 mm de long. Le cumin est originaire d'Egypte et de Syrie, il est cultivé principalement en Afrique du Nord, au Moyen-Orient, en Chine, en Inde et au Mexique. Aujourd'hui, l'Inde est le fournisseur mondial principal de semences de cumin, parmi les 80 000 à 170 000 tonnes de semences cultivées en Inde, 10% sont exportées; les autres principales sources sont la Syrie, le Pakistan et la Turquie. En médecine traditionnelle, le cumin est utilisé comme antispasmodique, carminatif et astringent, il a également des effets bénéfiques pour le traitement de la diarrhée et des troubles digestifs et respiratoires[108]–[110].



Figure 14 : Cumin (*Cuminum cyminum*)

1.7.3.2 Composition nutritionnelle du cumin

La composition nutritionnelle des graines de cumin est illustrée au tableau 6. Ces graines de cumin peuvent contenir de 10 à 22% d'huile végétale qui est composée principalement de triglycérides (55%), de stérides (25%,) et d'acide gras libres (10%)[111]–[113].

L'analyse chromatographique en phase gazeuse de l'huile obtenue par extraction au soxhlet et par pressage à froid des graines de cumin indique que l'acide pétrosélinique est l'acide gras majeur (41,42-55,90%) suivi par l'acide palmitique et l'acide linoléique. D'autre part, un niveau élevé d'insaponifiables (22,8 g / kg) est détecté dans l'huile végétale de cumin où le β-sitostérol, le stigmastérol et le Δ5-avenastérol sont les principaux constituants (25,8, 25,1 et 24,3% des stérols totaux, respectivement), le lanostérol et le campestérol sont également trouvés mais à des niveaux inférieurs. La quantité de tocophérols présents dans l'huile de graines pressées à froid est de 54 µg / g est où le β-tocophérol était le composant principal (40% de la teneur totale en tocophérol)[114], [115].

L'huile essentielle est responsable de l'odeur et la saveur caractéristiques du cumin, en raison de sa composition chimique et principalement aux aldéhydes présents, cette huile est largement utilisé dans les arômes alimentaires, la parfumerie et dans les savons et les détergents[116]. Les huiles volatiles sont généralement extraites du cumin par différentes méthodes telles que l'hydrodistillation, la distillation à vapeur, l'extraction en phase solide et l'extraction par fluides supercritique[117]. L'huile essentielle obtenue à partir de graines de cumin est pâle ou incolore,

sa teneur varie de 2,5 à 4,5%, selon la variété ; l'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le cuminaldéhyde est le principal principe actif de cette huile (27-50%), d'autres composés à différentes quantités sont aussi présents: carotol, sabinène, β-terpinéol, linalol, pinocarveol, γ-terpinène, myrténique, copaène et α-pinène. Une teneur élevée en huile essentielle a été trouvée également dans les fleurs de cumin (1,7%) où le composé principal est le γ-terpinène (51%), les feuilles et les tiges contiennent environ 0,1% d'huile volatile constituée principalement d'α-terpinène (34%) ; néanmoins, l'huile essentielle est détectée à une moindre quantité dans les racines de cumin (0,03%), l'acétate de bornyle est le principal composé (23%)[118], [119].

1.7.3.3 Activités biologiques du cumin

En fonction du solvant utilisé dans l'extraction et de la variété utilisée, la teneur totale en phénol des graines de cumin varie de 9 à 35,3 mg EAG / g MS. L'acide salicylique, l'acide gallique, l'acide cinnamique, l'hydroquinone, le résorcinol, l'acide p-hydroxybenzoïque, la rutine, la coumarine et la quercétine sont des phénols isolés à partir des graines du *Cuminum cyminum*. Une teneur phénolique totale élevée et variable est également trouvée dans les différents parties du cumin. L'extrait floral montre la teneur la plus élevée en phénol suivie par les tiges et les feuilles, et les racines (19,2, 15,6 et 11,8 mg EAG / g MS, respectivement). Le composé phénolique principal dans les racines est la quercétine (26%). Dans les tiges et les feuilles, les acides *p*-coumarique, rosmarinique, trans-2-dihydrocinnamique et le résorcinol sont les composés prédominants. L'acide vanillique (51%) est le composé principal dans les fleurs. D' autre part, la teneur totale en flavonoïdes dans toutes les parties du cumin varie de 0,4 à 5,6 mg CAE / g MS[119], [120].

L'huile essentielle de cumin présente une activité anti-radicalaire de DPPH supérieure à celle du BHT et du BHA, le pourcentage d'inhibition atteint 85,44% à une concentration de 240 ug / ml, ceci peut être dû à la présence des composés antioxydants tels que cuminal, terpinène, carotol, pinocarveol et linalol. En outre, l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits de méthanol, d'éthanol, de dichlorométhane, de chloroforme, d'hexane et aqueux du cumin ont montré que le pouvoir anti-radicalaire de ces extraits est dose-dépendant, notamment dans le cas de l'extrait méthanolique qui avait le pourcentage d'inhibition le plus élevé. Dans une autre étude, l'activite antioxydante des extraits non-volatiles du cumin montre que l'extrait d'acétate d'éthyle a le pouvoir le plus élevé de piéger les radicaux superoxydes (CI_{50} = 18,32 µg / ml)[119], [121], [122].

Plusieurs études ont montré l'efficacité de l'huile essentielle des graines du *C. cyminum* contre différentes espèces bactériennes, y compris des bactéries à Gram positif (*Staphylococcus epidermidis, Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Staphylococcus epidermidis, Micrococcus luteus,* et *Bacillus cereus*) et des bactéries à Gram négatif (*Escherichia coli, Listeria monocytogenes, Enterococcus feacalis, Pseudomonas aeruginosa* et *Salmonella typhimirium*). Cette forte activité est due à la présence des aldéhydes dans l'huile essentielle du cumin, les valeurs de CMI de l'huile essentielle contre *M. tuberculosis* se situent entre 6,25 et 25 µg / ml. En revanche, l'analyse de l'activité antibactérienne des extraits des graines de cumin contre 10 bactéries à Gram positif et Gram négatif selon la méthode de diffusion sur disque révèle une zone d'inhibition maximale contre *Escherichia coli* de 16,67 mm à 250 mg / ml. De plus, les zones d'inhibition causées par l'extrait éthanolique est de 15,00 mm, l'extrait méthanolique est de 15,33 et l'extrait acétonique est de 15,67 contre *Bacillus subtilis, Sarcina lutea* et *Klebsiella pneumonia*, respectivement[123], [124].

L'huile essentielle de *Cuminum cyminum* a une activité antifongique significative contre *Pseudallescheria boydii* et *Aspergillus flavus* (88,2 et 66,7%, respectivement). Cette huile a montré également une activité antifongique à un large spectre contre différentes espèces pathogènes de *Candida*. Les valeurs de zone d'inhibition varient de 7 à 50 mm contre les organismes testés ; la CMI de l'huile du cumin a été enregistrée contre *C. albicans* et *C. dubliniensis* (289 mg / l)[125], [126].

1.7.4 *Carum carvi*

1.7.4.1 Présentation

Carvi (*Carum carvi* L.) est une plante de la famille des Apiaceae, considérée comme l'une des plus anciennes plantes médicinales (tableau 5), elle est cultivée principalement en Europe, au Moyen-Orient, en Inde, en Amérique occidentale et Afrique du Nord. Aujourd'hui, les pays européens sont les principaux producteurs de graines de carvi, comme la Suède, la Finlande, l'Allemagne et la Norvège, ainsi que le Maroc, la Syrie et l'Inde. *Carum carvi* est généralement une plante biennale, de 30 à 100 cm de hauteur, le tronc principal et les branches latérales se terminent chacune par une ombelle florale composée de 8 à 16 rayons d'ombelle, les fleurs sont très petites blanches ou rougeâtres (Figure 15). Le fruit est un schizocarpe qui se compose de 2 méricarpes de 3 à 6mm. En médecine populaire, les graines de carvi sont utilisées comme galactologue, carminative, et sont également efficaces pour le polissage des dents et dans le traitement de l'eczéma et de la pneumonie[127]–[129].



Figure 15 : Carvi (*Carum carvi*)

1.7.4.2 Composition nutritionnelle du carvi

Les graines de *C. carvi* sont d'une importante valeur nutritionnelles[130], [131] (tableau 6). Elles contiennent également 6,2-10,1% d'huile végétale constituée principalement d'acide pétrosélinique (29,46-40,6%) et d'acide linoléique (35-37%), d'autres acides gras tels que les acides linoléique, palmitique, myristique et caprique sont aussi identifiés dans l'huile végétale mais à des concentrations plus faibles[132], [133]. Les triglycérides constituent 66% de la fraction lipidique tandis que les acides gras libres ne représentent que 5,1% de cette fraction. La teneur totale en stérols analysée par colonne chromatographique varie de 0,2 à 0,7% où le β-sitostérol et le stigmastérol sont les principaux composants (35-40%), par ailleurs, le brassicastérol, le campestérol et le Δ7-avenastérol sont identifiés comme étant des composés mineurs dans le mélange de stérol. D'autre part l'α-tocophérol (vitamine C) constitue le tocophérol majeur des huiles de graines de carvi, il peut atteindre environ 2,5 mg / 100 g[134], [135].

Les graines végétales produisent environ 0,48 à 1,41% d'huile essentielle de couleur jaunâtre ayant une odeur aromatisée. Plus de quarante composés volatils sont caractérisés dans cette huile, parmi eux, le carvone (76,78-80,53%) et le limonène (13,05-20,29%) qui sont les principaux composants; l'α-pinène, le γ -terpinène, le linalol et le *p*-cymène sont également détectés à différentes concentrations[136].

1.7.4.3 Activités biologiques du carvi

La teneur totale en phénols des huiles de graines de cumin pressées à froid est d'environ 3,5 mg EAG / g d'huile. Dans les extraits méthanoliques cette teneur est de 5,96 mg EAG / g MS et 5,89 mg CAE / g MS dans les graines et 1,84 mg CAE / g MS dans les parties aériennes de la plante. En revanche, la teneur totale en flavonoïdes varie de 2,5 à 12,81 mg Ru/ g MS dans les extraits méthanoliques de graines de carvi, alors que les parties aériennes ne contiennent que 3,58 mg de Ru / g MS[137], [138]. Plusieurs flavonoïdes sont identifiés à partir de différentes parties du carvi: des composés polyacétyléniques sont trouvés dans les graines et les racines, l'isoquercitrine et l'astragaline sont détectés dans les feuilles et les fleurs[139].

Les huiles ainsi que les différents extraits dérivés de graines de carvi possèdent un excellent effet antioxydant déterminé in vitro tels que les radicaux libres du DPPH, les peroxydes lipidiques et la capacité d'absorption des radicaux oxygène. Cette activité est attribuée à la présence de composés actifs tels que le linalol, l'estragol, la carvone et d'autres composés phénoliques. L'extrait aqueux de graines de carvi montre également une activité antioxydante élevée où 105 µg d'extraits peuvent inhiber 50% des radicaux superoxydes[140], [141]. Les extraits aqueux de racines de carvi montrent aussi une importante activité radicalaire anti-DPPH qui se réfère à sa richesse en divers types de métabolites secondaires.

Les huiles essentielles extraites des graines de *C. carvi* possèdent une activité antibactérienne significative contre de nombreuses bactéries à Gram-positif et à Gram négatif, (*Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Escherichia coli, Salmonella enteritidis* et *Xanthium brasilicum*). Elles montrent également une efficacité particulièrement élevée contre les espèces *Rhodococcus, Erwinia, Clavibacter* et *Ralstonia*. Ce qui suggère l'utilisation éventuelle de l'huile de graines de carvi en tant qu'antibactérien contre les agents pathogènes humains et pour le contrôle des infections bactériennes[142]. Les CMI des huiles essentielles de carvi contre *E. coli* et *S. aureus* sont de 0,6 et 0,5%, respectivement, alors que les CMB sont de 0,8 et 0,6%, respectivement. La susceptibilité *in vitro* de 15 souches d'*Helicobacter pylori* de l'extrait méthanolique de graines de carvi est étudiée aussi, cet extrait présente une activité anti-*H. pylori* avec une CMI moyenne de 100 µg/ ml. Plusieurs études ont montré que la carvone, le limonène et le linalool sont responsables des effets antibactériens des huiles de graines de *C. carvi*. De même, les extraits éthanoliques de graines de carvi ont inhibé la croissance de plusieurs espèces de *Lactobacillus* [143]. De plus, les huiles essentielles extraites des graines de carvi présentent des effets inhibiteurs importants contre diverses espèces fongiques, y compris le genre mycotoxigénique *Aspergillus*. Par conséquent, elles sont considérées comme des candidats potentiels dans le

contrôle des aflatoxines des aliments humains et des fourrages. Le potentiel antimicrobien est attribué à l'effet des plusieurs molécules actives et particulièrement le carvacrol et le *p*-cymène présentes dans les différents extrait du *C. carvi*[144], [145].

Tableau 5 : Usages ethno-médicinaux, contenus et compositions en huiles essentielles des graines de fenouil, cumin et carvi

Noms scientifiques	Noms communs	Origines	Usages ethno-médicinaux	Huile essentielle (%)	Composant majeur	(%)	Autres composants	Réf.
***Foeniculum vulgare* Mill.**	Fenouil	Région méditerranéenne	Recommandé pour les troubles gastro-intestinaux et neurologiques, calculs rénaux, vomissements et diarrhée et ayant des propriétés antispasmodique, antiseptique, carminatives et antiulcéreux	3-6	*trans*-anéthole	69,67 - 78,25	Fenchone, estragole, d-limonène	[92], [96], [97]
Cuminum cyminum	Cumin	Région méditerranéenne	Utilisé comme antispasmodique, carminatif et astringent, et dand le traitement de la diarrhée et des troubles digestifs et respiratoires	2,5-4,5	Cuminaldéhyde	27-50	Carotol, sabinène, β-terpinéol, linalool, pinocarvéol, γ-terpinène, myrtenal, copaene, α-pinène	[109], [110], [118]
***Carum carvi* L.**	Carvi	Europe et Asie de l'Ouest	Utilisé comme galactologue, carminatif, efficace dans le polissage des dents et dans le traitement de l'eczéma, de la pneumonie et des troubles gastro-intestinaux	0,48-1,41	Carvone	76,78 – 80,53	Limonène, α-pinène, γ-terpinène, linalool, carvenone, *p*-cymène	[129], [146]

Tableau 6 : Composition nutritionnelle, et composition chimique des huiles végétales des graines de fenouil, cumin et carvi

	F. vulgare	*C. cuminum*	*C. carvi*
Teneur en humidité (%)	6,3	8,06	4,2
Matières minérales (%)	8,2-13,4	7,6-9.3	4,1-8,2
Protéines (%)	9,5-15,8	15,7-23	19,2-21,5
Carbohydrates (%)	42,3-52,2	20,1-44,2	43,3-50,1
Fibres (%)	18,5-39,8	10,5-59	25,3
Sucres solubles (%)	1,09	2,25	0,64
Huile végétale (%)	10-14,41	10-22	6,2-10,1
Acide pétroselinique (%)	70-80	41-55,90	29,46-40,6
Stérols (%)	0,66	0,28	0,2-0,7
Stérol principale	Stigmasterol	β -sitosterol	β -sitosterol
Tocophérol principale	γ-tocotrienol	β-tocopherol	α-tocopherol
Réf.	[91], [93]–[95], [147]	[111], [115], [148], [149]	[132], [133], [150]–[152]

1.8 Salvia hispanica

1.8.1 Présentation

Salvia hispanica L. dont le nom commun est chia, est une plante herbacée annuelle appartenant à la famille des Lamiaceae ou Labiatae. Cette espèce était une culture importante dans la Mésoamérique précolombienne en conjonction avec le maïs et l'amarante (Tableau 7). Les graines de chia sont traditionnellement consommées au Mexique, au sud-ouest des États-Unis et en Amérique du Sud, mais elles ne sont pas très connues en Europe[153]. La déclaration du chia comme un aliment fonctionnel par le Parlement européen avait beaucoup d'effet sur sa popularité. Aujourd'hui, le chia est principalement cultivé au Mexique, en Bolivie, en Argentine, en Equateur, en Australie et au Guatemala. Les graines de chia sont réintroduits dans les régimes occidentaux récemment en vue d'améliorer la santé humaine en tant qu'espèce avec un grand potentiel. La plante de chia peut atteindre 1 m de haut avec des feuilles opposées, les fleurs sont petites (3-4 mm) avec de petites corolles; les graines sont groupées en quatre, leur couleur varie de noir au gris et au noir tacheté de blanc. Elles sont ovales avec une taille allant de 1 à 2 mm (Figure 16). Traditionnellement, les graines de Chia sont considérées comme aliments de base pour la fabrication de tortilla, elles peuvent être consommées d'autres façons,

dans les boissons, les smoothies, les produits de boulangerie et les repas principaux et comme garniture sur le pain, les sandwiches, les salades, et les yaourts. Les graines de chia sont également utilisées à des fins médicinales, l'absorption de médicaments, et le traitement du malaise respiratoire, des problèmes rénaux, des obstructions oculaires et de plusieurs types d'infections[154].



Figure 16: Chia (*Salvia hispanica*)

1.8.2 Composition nutritionnelle du chia

Récemment, le statut de chia dans l'agriculture mondiale a changé très rapidement, après être une culture oubliée, les graines de chia sont soumises aujourd'hui pour leurs propriétés nutritionnelles à une étude intense par des agronomes, des biologistes, des botanistes, des éleveurs, des chimistes, des biochimistes, des nutritionnistes et des médecins autour du monde. Alors que dans le marché alimentaire il existe plusieurs sources de nourriture pour couvrir les besoins en oméga 3 (ω3) (poisson de Menhaden, saumon, algues et lin), aucun d'entre eux n'est plus sûr, moins cher et plus durable du chia. En fait les graines de chia constituent la seule source que nous pouvons manger directement et sans restrictions sur leur consommation, une prise quotidienne entre 25-50 grammes de graines par jour est suffisante pour couvrir les besoins en oméga 3 chez les adultes[155]. Une caractéristique clé des graines de chia est qu'elles ne contiennent pas de gluten, leur composition nutritionnelle est présentée au tableau 7. Leur teneur élevée en fibres signifie que la graine peut être utilisée dans la prévention de nombreuses maladies cardiovasculaires et le diabète[156]. Les graines de chia produisent une huile

comestible qui est riche en acides gras polyinsaturés (AGPI) : environ 60% d'acide alpha-linolénique (oméga) ω-3 et 20% d'acide linoléique (oméga) ω-6 ; les deux sont des acides gras essentiels qui ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme et doivent être donc apportés par l'alimentation, ils jouent un rôle crucial dans le développement du cerveau, le bon fonctionnement du système immunitaire et la régulation de la pression artérielle, l'effet principal de l'Oméga-3 est de réduire le taux de triglycérides, d'augmenter modérément les niveaux sanguins de cholestérol HDL et d'abaisser les taux de cholestérol LDL[157]. Par ailleurs, les graines de chia possèdent la plus grande quantité de teneur en AGPI, plus de 80,5% et le meilleur rapport ω -6 / ω -3. Des quantités intéressantes de tocophérols sont présents dans l'huile de chia (tableau 7), le γ-tocophérol est le composant principal (94%). Cette chia est riche également en stérols, le β-Sitostérol (49.8%) est le composant principal suivi par le stigmastérol 30.2%, le campestérol et le Δ^5-avénasterol sont aussi obtenus sous forme de traces[158]. Une huile essentielle peut être extraite des feuilles, elle est utilisée comme un condiment ou en parfumerie, cette huile est composée principalement de: β-caryophyllène, globulol, γ-murolène, β –pinène, α –humolène, germacren-B et widdrol[159].

Toutes ces caractéristiques mentionnées peuvent fournir des bienfaits pour la santé et sont efficaces pour réduire les maladies cardiovasculaires, l'obésité, la régulation du transit intestinal, le cholestérol et les taux de triglycérides, ainsi que la prévention de maladies telles que le diabète de type II et certains types de cancer. D'autre part, en plus de son utilisation comme élément nutritif dans les formulations alimentaires, les graines de chia ont également un potentiel comme ingrédient fonctionnel à utiliser comme épaississant dans les aliments, le mucilage de la graine est utilisé aussi pour élaborer des enrobages comestibles[160].

Tableau 7 : Composition nutritionnelle, et composition chimique de l'huile des graines de chia

	Chia (*Salvia hispanica*)
Origine	Sud du Mexique et du nord du Guatemala
Usages traditionnelles	Nourriture, médecine et peinture
Matières minérales (%)	4-5
Protéines (%)	15-25
Carbohydrates (%)	26-41
Fibres (%)	18-30
Huile végétale (%)	25-40
Acide gras principale	Acide linolénique
Stérols (mg/kg)	4132
Stérol principale	β-Sitostérol

Tocophérol (mg/Kg)	238-427
Tocophérol principale	γ-Tocophérol

1.8.3 Activités biologiques du chia

Les graines de chia sont riches en composés phénoliques, le plus souvent en flavonoïdes et en dérivés de l'acide cinnamique. Les quantités de composés phénoliques dans chia sont autour de 0.88-1.6 mg EAG / g ; les graines contiennent des concentrations significatives d'acides gallique, caféique, chlorogénique, ferulique et rosmarinique, elles contiennent également de la myricétine, de la quercétine et du kaempferol[161].

La capacité antioxydante de l'huile de chia est relativement faible étant donné que les composés phénoliques présents dans la graine sont surtout hydrophiles. Par contre, les autres extraits de graines de chia démontrent un fort potentiel chélatant des métaux contre les radicaux libres induits par le fer et le cuivre ainsi qu'une importante activité de piégeage des radicaux libres du DPPH[162].

Une forte activité antibactérienne des extraits éthanoliques et aqueux des grains de chia est trouvée contre *Porphyromonas gingivalis, Fusobacterium nucleatum* et *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*. La CMI de l'extrait aqueux de graines de chia contre *A .actinomycetamcomitans* et *P.gingivalis* est établie à 50% et contre *F.nucleatum* à 12,5%. Alors que dans le cas de l'extrait éthanolique, la CMI contre *A. actinomycetamcomitans, P.gingivali* et *F.nucleatum* est de 12,5%, 6,25% et 50%, respectivement[163].

1.9 Amaranthus cruentus

1.9.1 Présentation

L'amarante (*Amaranthus cruentus* L.) est une plante herbacée, considérée comme pseudocéréale à feuilles larges et appartenant à la famille des Amaranthaceae avec plus de 800 espèces. C'est une plante annuelle à cycle court surmontée de grappes de fleurs et peut atteindre jusqu'à 2 m de hauteur, elle est généralement de couleur verte ou pourpre (Figure 17)[164]. Elle était un aliment de base dans l'alimentation des anciens Aztèques et Incas qui croyaient qu'elle avait des pouvoirs surnaturels, la graine faisait partie des cérémonies spirituelles, elle a été utilisée également dans la fabrication des statues religieuses. Cette espèce peut résister à la sécheresse, aux températures élevées et aux ravageurs, elle produit de petites graines qui constituent une ressource alimentaire importante dans les régions d'Amérique latine, d'Afrique et d'Asie où les graines et les feuilles sont actuellement consommées. En fait l'amarante peut

produire une grande quantité de biomasse en peu de temps et a donc le potentiel de contribuer à une augmentation substantielle de la production alimentaire mondiale. Le rendement en graines peut atteindre 5000 kg / ha. En effet, l'amarante pousse très rapidement, en particulier quand elle est exposée à la lumière directe du soleil et à des températures élevées et quand elle est semée dans un sol sec. L'explication physiologique de cet attribut est que l'amarante possède une voie métabolique de photosynthèse de type C_4. Les plantes de ce type se caractérisent par une photosynthèse plus efficace, un métabolisme de l'azote plus intensif et certaines particularités physiologiques de leurs processus métaboliques. Elles convertissent également un ratio plus élevé de carbone atmosphérique en glucides que les plantes ordinaires, dans lesquelles la photosynthèse suit la voie C_3 classique (cycle de Calvin)[165]. De ce fait elle est considérée comme l'une des rares plantes ornementales et tinctoriales dont les feuilles sont consommées en tant que légume alors que les graines comme des céréales[166]. Les feuilles d'amarante ont une grande popularité dans de nombreuses îles tropicales de l'Inde, du Sud-Est de la Chine et du Pacifique Sud. Elles forment également une partie importante de l'alimentation dans certaines parties de l'Afrique, ceci est dû à leur goût d'épinard. Le rendement élevé et les avantages nutritionnels au-dessus d'autres légumes feuillus, ainsi que le colorant rouge bien caractérisé des feuilles d'amarante est utilisé pour colorer la pâte de maïs (au Mexique et dans le sud-ouest des États-Unis) et les aliments et les boissons (en Equateur). Les graines d'amarante peuvent être utilisées entièrement ou en farine pour fabriquer des produits tels que des biscuits, des gâteaux, des crêpes, des muffins, de pain, des craquelins, des pâtes et d'autres produits de boulangerie[167], [168]. Ces graines peuvent être bénéfiques pour les personnes souffrant d'hypertension et de maladies cardiovasculaires, la consommation régulière réduit la pression artérielle et le taux de cholestérol tout en améliorant certains paramètres immunitaires[169].



Figure 17: Amarante (*Amaranthus cruentus*)

1.9.2 Composition nutritionnelle de l'amarante

La teneur en protéines brutes dans les graines d'amarante varie de 12 à 18%, c'est la teneur la plus élevé dans la plupart des céréales courantes à l'exception du soja, elles contiennent environ 5% de lysine et 4,4% d'acides aminés à base de soufre, qui sont les acides aminés limitants dans toutes les principales céréales du monde[170]. Les lipides contiennent un taux élevé d'insaturation (environ 75%), constitués principalement d'acide linoléique, d'acide oléique et d'acide palmitique (tableau 8). Les principaux stérols identifiés sont campestérol, stigmastérol, β-sitostérol, Δ^5-avenastérol et Δ^7-avenastérol, en outre, le β et l'α-tocophérol sont les principaux tocophérols identifiés (546 et 248 ppm, respectivement)[171], [172]. Les carbohydrates de l'amarante sont constitués de petites granules d'amidon (1-3 μm) qui sont beaucoup plus petits que ceux trouvés dans d'autres céréales[173]. En raison de sa taille et composition unique, cet amidon peut présenter des caractéristiques distinctives qui pourraient être bénéfiques pour l'industrie alimentaire dans la préparation de crèmes et de pâtes. Les feuilles d'amarante sont riches en protéines de très haute qualité avec une teneur élevée en méthionine, lysine, arginine, leucine et aspartate, elles contiennent environ de 23,0% de protéines, 5,4% de lipides; 8,8% de fibres et 19,3 % de cendres. Les principales vitamines (mg/g) trouvées dans les feuilles d'amarante sont le β-carotène (35.98-49.79), l'α-tocophérol (29.49-34.77) et l'acide ascorbique (440.07-619.21)[167], [174].

Tableau 8 : Composition nutritionnelle, et composition chimique de l'huile des graines d'amarante

	Amarante (*Amaranthus cruentus*)
Origine	Amérique latine
Usages traditionnels	Nourriture, colorant (feuilles)
Protéines (%)	12-18
Carbohydrates (%)	48-69
Fibres (%)	3-4
Huile végétale (%)	6-8
Acide gras principal	Acide linoléique
Insaponifiables (%)	9-13
Stérol principal	Campestérol
Tocophérol principal	β-Tocophérol

1.9.3 Le squalène

Le squalène (2,6,10,15,19,23-hexaméthyl-2,6,10,14,18,22-tétracosahexène) (Figure 18) est un précurseur biosynthétique de tous les stéroïdes. Le squalène, en tant que composant principal des lipides polyinsaturés de la surface de la peau, présente certains avantages pour la peau en tant qu'agent émollient, antioxydant, hydratant, photoprotecteur et antitumoral. Il est utilisé comme matériau dans des formulations appliquées topiquement telles que des émulsions lipidiques et des supports lipidiques nanostructurés[175]. Il est utilisé également comme lubrifiant pour les disques informatiques en raison de sa stabilité thermique. Divers effets bénéfiques sur la santé sont attribués à l'action du squalène y compris un effet chimiopréventif sur le cancer du côlon et une action hypocholestérolémique[176], [177].

La source traditionnelle de squalène provient principalement de l'huile de foie du requin (*Centrophorus squamosus*) et de la baleine (*Physeter macrocephalus*). L'utilisation du squalène dans les applications cosmétiques est limitée par l'incertitude de sa disponibilité en raison de la préoccupation internationale pour la protection des animaux marins. En outre, la présence de composés similaires, tels que le cholestérol, dans les huiles du foie des animaux marins peut rendre la purification du squalène difficile[178], [179].

Les graines d'Amarante constituent un potentiel alternatif pour l'obtention du squalène végétal, l'huile des graines d'amarante contient 2,4 à 8,0% de squalène, cette quantité est beaucoup plus importante de celles trouvées dans les huiles d'olive, de germe de blé et de son de riz qui sont généralement entre 0,1 et 0,7%, ce qui n'est pas assez élevé pour être considéré comme une ressource viable[180].

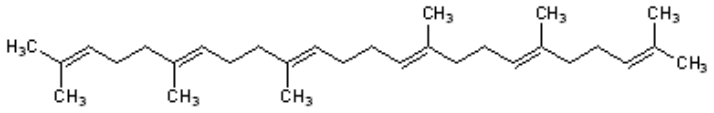


Figure 18 : Structure chimique du squalène

1.9.4 Activités biologiques de l'amarante

Une quantité considérable de composés phénoliques est trouvée dans les graines d'amarante, l'extrait méthanolique peut atteindre 370 à 670 mg/kg MS en polyphénols. L'acide gallique, l'acide cinnamique, l'acide vanillique, l'acide caféique, l'acide ferulique sont les principaux acides phénoliques identifiés. D'autre part, des quantités importantes en flavonoïdes sont trouvées dans les graines et les pousses d'amarante. L'extrait éthanolique des graines contient environ 676 mg /kg MS composé majoritairement de vitexine et d'isovitexine, alors que

l'extrait éthanolique des pousses est composé essentiellement de rutine (environ 690 mg /kg MS)[181], [182].

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer l'activité antioxydante d'amarante, y compris (DPPH, FRAP, ABTS…). Les feuilles d'amarante ont montré une capacité à réduire de 50% à 70% la teneur en acide ascorbique, qui est un puissant antioxydant, et piéger 10% à 45% des radicaux libres. L'activité antioxydante des pousses (42,0-248,1 mmol Fe^{2+}/ kg MS) de l'amarante mesurée par l'essai FRAP montre une activité plus forte que celle des graines (3,37-4,97 mmol Fe^{2+}/ kg MS), ceci est dû à la richesse des pousses en rutine. D'autre part, l'activité du piégeage des radicaux libres du DPPH des extraits méthanoliques des graines est entre 12 701 et 15 327 µmol/kg[183], [184].

Une activité antibactérienne modérée est exposée par les extraits de graines d'amarante contre les agents pathogènes qui sont à l'origine de toxi-infections alimentaires. Ces extraits peuvent être utilisés donc comme ingrédients naturels dans l'industrie alimentaire pour leurs effets antibactériens. L'activité des extraits est examinée contre les espèces à Gram positif (*Staphylococcus aureus, Streptococcus pyogenes, Bacillus cereus)* et les bactéries à Gram négatif (*Escherichia coli, Proteus vulgaris, Shigella sp.,Klebseilla pneumonia, Psedomonas aeruginosa*) en utilisant la méthode de diffusion sur disque. La zone maximale d'inhibition était contre *E. coli* (10,5 mm) tandis que la zone minimale d'inhibition était contre le streptocoque (5,3 mm)[185].

Chapitre II : Graines d'Apiaceae, caractérisation des huiles et des tourteaux

1.1 Teneur et composition chimique des huiles essentielles des graines de fenouil de différentes origines

L'analyse des huiles essentielles obtenues par hydrodistillation des graines de fenouil de différentes origines ont montré des différences significatives. Les résultats obtenus (Tableau 9) indiquent la grande variabilité des rendements en huile essentielle. En effet, de nombreux facteurs peuvent influencer la quantité d'huile, telles que les conditions climatiques et environnementales, les facteurs génétiques, la saison de récolte et, pour le fenouil, le stade de mûrissement des graines. Le fenouil d'origine syrien est le plus riche en huile essentielle alors que le fenouil algérien montre le rendement le plus faible. Un tel faible contenu peut être dû à l'âge de la graine. Un vieux échantillon contient moins d'huile essentielle, en particulier si il est conservé dans des conditions de stockage inappropriées (exposition à la lumière, température excessive,…), mais aussi aux facteurs génétiques [103] [186]. Zoubiri *et al.* (2014) ont constaté que les graines de fenouil algérien contiennent jusqu'à 0,93% d'huile essentielle, ce qui correspond à nos résultats (Tableau 9). Les graines de fenouil d'origine tunisienne étudiées par Rebey *et al.* (2016) ont montré un rendement en huile plus élevé (2,62%) [187]. De toute façon, nos résultats sont en accord avec les études antérieures où le rendement d'huile a montré une grande variabilité en fonction de l'origine des graines [188], [189]. Comme dans le cas de l'étude apportée par Miraldi *et al.* (1999) qui ont trouvé des rendements entre 0,90 et 3,46% dans dix échantillons de différentes origines. Des teneurs en huiles très différentes sont obtenus également par Landi *et al.* (1994), les rendements étaient entre 0,96% (fenouil allemand) et 7,6% (fenouil italien) [190]. Ces résultats ont mis en évidence la grande variabilité du rendement en huile essentielle. La comparaison d'un matériel génétique plus important peut aider à déterminer l'héritage de ce trait qui pourrait conduire à développer des programmes de reproduction afin de l'améliorer.

Les analyses chromatographiques de l'huile essentielle des graines *Foeniculum vulgare* var. *dulce* d'origine française ont permis d'identifier 16 composés qui représentent environ 99,30% (Figure 19). Le *trans*-anéthol (70,72 %) constitue le composé majeur de l'huile essentielle du *F. vulgare* français accompagné d'autres constituants à des teneurs relativement faibles : fenchone, *p*-anisaldéhyde, thymol, estragol et d-limonène. Dans l'ensemble, la composition des huiles de fenouil analysées était typique pour la variété du fenouil doux. Ces résultats sont en accord avec Mimica-dukic *et al.* (2003) où la teneur en *trans*-anéthol dans les huiles du fenouil

doux était entre 72,27 et 74,18% [106]. Alors que Shahat *et al.* (2011) ont trouvé seulement 46,26% de *trans*-anéthol dans la même variété de graines [103]. D'autre part, Raal *et al.* (2012) ont montré que la variété *dulce* (fenouil doux) contient plus de *trans*-anéthol (80,9–82,0%) et moins de fenchone (1,6–9,7%) que la variété *vulgare* (fenouil amer) (63,7–64,6% *trans*-anéthol et 21,2–22,8% fenchone) [188]. D'autres études conduites sur des graines de fenouil doux cultivées en Serbie révèlent la présente composition : *trans*-anéthol (83,43%), limonène (9,34%), fenchone (4,58%) et méthyl chavicol (1,36%). En effet, les variétés douces du fenouil ont un goût plus sucré que les variétés amères, car elles contiennent plus du *trans*-anéthol et moins de fenchone[191]. La composition de l'huile essentielle pourrait être due aux facteurs externes et internes affectant la plante tels que: les conditions environnementales et climatiques, l'âge des plantes, le stade de maturation des fruits ou à des facteurs génétiques[192].

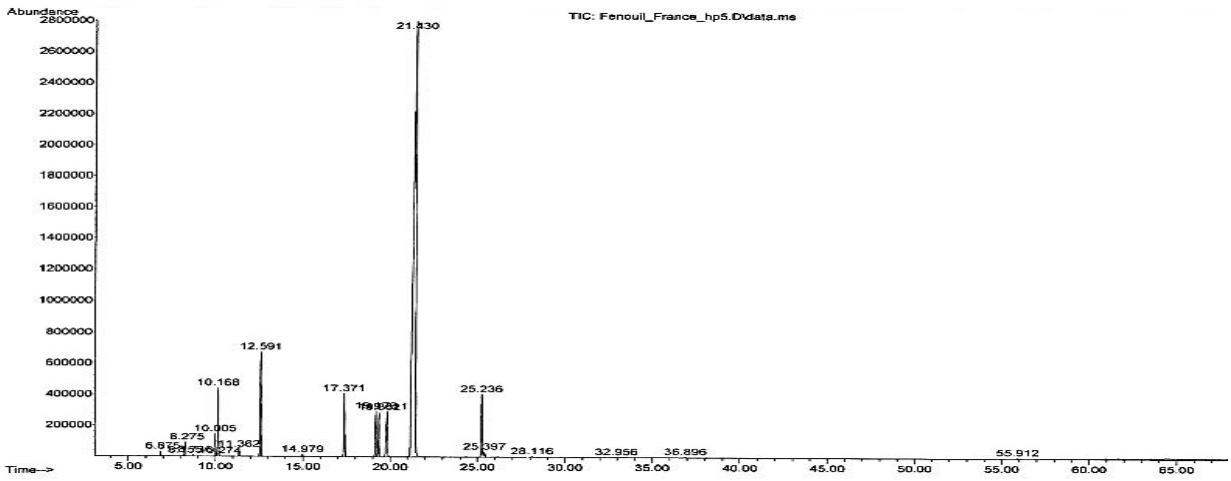


Figure 19 : Chromatogramme de l'huile essentielle des graines de fenouil français

1.2 Teneur en huile végétale et composition en acides gras dans les graines de fenouil de différentes origines

Les profils des acides gras (AG) des graines de fenouil des différentes origines sont illustrés au tableau 9. Les résultats obtenus ont montré une grande variation de la teneur en huile végétale entre les graines de différentes origines. Le fenouil d'origine française contient la plus forte teneur avec 19,84%. Nos résultats sont en ligne avec les études précédentes qui montrent que la teneur en huile des graines de fenouil pourrait se situer entre 12,5% et 20% [193], [194] probablement en raison de la saison et l'environnement de culture[195]. Les huiles extraites des graines de fenouil sont dominées par les acides gras C18, ce qui est typique dans les plantes supérieures (Figure 20). Les résultats du tableau 9 montrent que l'acide pétrosélinique (C18:1n-

12) est l'acide majeur de l'huile de fenouil des différentes origines. Le pourcentage le plus élevé est trouvé dans le fenouil d'origine syrienne. L'acide pétroselinique est d'un potentiel industriel important. Il est généralement métabolisé et stocké dans l'endosperme en développement des graines de la famille des Apiaceae. Il peut être utilisé dans des applications cosmétiques grâce à ses activités biologiques variées, y compris les propriétés anti-âges et anti-inflammatoires. De plus, l'oxydation de l'acide pétrosélinique donne un mélange d'acide laurique, un composé précieux dans les industries des détergents, et l'acide adipique qui est utilisé principalement dans la synthèse du polymère de nylon[196]. En général, la même répartition des AG est obtenue dans tous les échantillons. L'acide linoléique est le deuxième composant majeur des huiles de fenouil (~ 12%), c'est un acide gras essentiel, surnommé aussi oméga 6. Il est considéré comme l'un des plus importants AGPI grâce à son rôle primordiale dans la prévention des maladies cardiaques et vasculaires[197]. Les acides oléique et palmitique montrent des proportions similaires dans les différents échantillons d'huile (~5%). D'autres AG sont également identifiés mais à des faibles proportions (acide stéarique, acide linolénique, acide arachidique, etc.). Les résultats du tableau 9 montrent aussi que les huiles de fenouil sont caractérisées par une forte proportion d'AGMI. Alors que les AGPI et AGS représentent ensemble moins de 20% des acides gras totaux dans tous les échantillons. Nos résultats globaux sont en accord avec les résultats de Coşge *et al.* (2008) et Rebey *et al.* (2016) qui révèlent une même composition mais avec la présence d'autres AG tels que l'acide margarique (C17: 0) et l'acide myristique (C14: 0) [91], [187]. Cette variabilité peut être référée à différents raisons tels que les facteurs génétiques, la maturité des graines, les conditions de stockage et la méthode d'extraction [112] [198].

Sur la base de cette constatation, l'huile végétale de fenouil pourrait être considérée comme le prochain candidat potentiel à être un «Novel Food Ingredient» (NFI), exactement comme le cas de l'huile de coriandre qui a été étiquetée comme un NFI en raison de sa richesse en acides gras inhabituels, l'acide pétrosélinique [5].

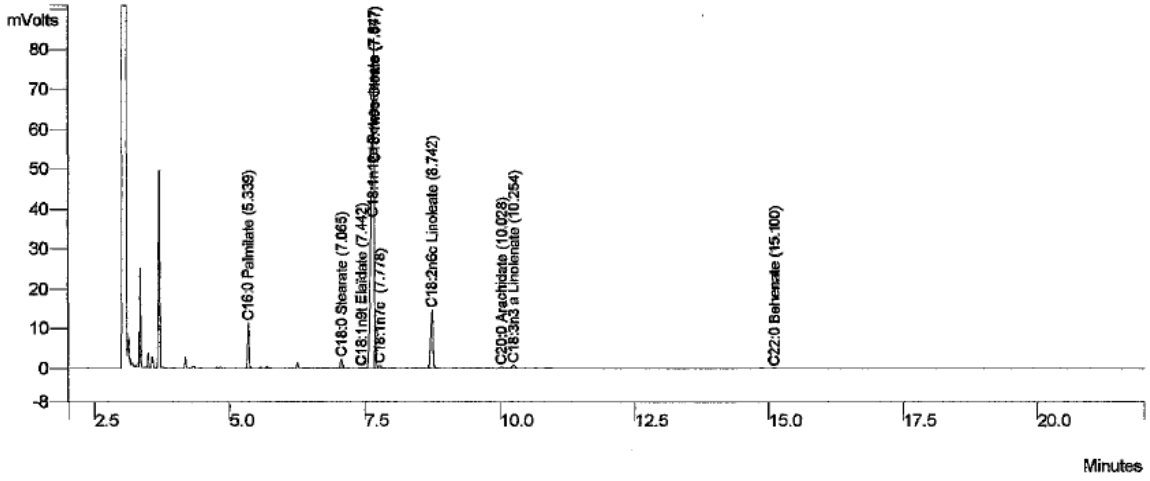


Figure 20 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines du fenouil français

1.2.1 Identification et quantification des stérols des graines de fenouil de différentes origines

L'huile de fenouil des différentes origines est constituée des stérols suivants : le stigmastérol, le β-sitostérol, le campestérol, et le Δ^5-avenastérol (Tableau 9). La composition stérolique montre une différence significative entre les échantillons. Le β-sitostérol est le composant majeur de l'huile française (263,35 mg/100g d'huile), par contre, la composition stérolique des autres variétés montre une prédominance du β-sitostérol et du stigmastérol. D'autres composés sont moyennement représentés dans les différentes huiles (le campestérol et le Δ^5-avenastérol). Ceci est en accord avec le résultat mentionné par Nassar et *al.*(2010) qui ont trouvé que le β-sitostérol et le stigmastérol sont les composants stéroliques majeurs de l'huile de fenouil[199]. En effet, cette composition stérolique était attendue comme tous les composants sont typiques pour les graines oléagineuses comestibles[200].

1.3 Contenu nutritif des graines de fenouil de différents origines

Les conditions du sol (éléments nutritifs, pH), les facteurs environnementaux (climat, précipitations, saison, température) et la maturité des semences peuvent influencer les caractéristiques biochimiques des graines. La composition approximative des graines du fenouil de différentes origines est illustrée au tableau 9. Les différents composants montrent une grande variabilité en fonction de l'origine. Le fenouil libanais présente la teneur la plus élevée en matière minérale tandis que le fenouil français présente les plus fortes teneurs en protéines et en lipides. Cependant, les études réalisées précédemment montrent la grande variabilité du contenu nutritif des graines de fenouil. Kaur et Arora (2010) ont trouvé que les graines de fenouil comprennent 9,8% et 13.4% de protéines et de matière minérale, respectivement [201].

Abd El-Aal *et al.* (2011) ont indiqué que le fenouil contient 23,19% de protéines, 10,50% de matières minérales et 9,96% d'huile[202]. En plus, Bukhari *et al.* (2014) ont montré que la teneur en matières minérales, protéines et huiles sont 12,97%, 9,38% et 9,76%, respectivement[203]. La teneur en sucres solubles des graines de fenouil n'est pas très étudiée antérieurement. Dans la présente étude, cette teneur a dépassé le 10% dans les graines françaises, ce qui est supérieure à celle trouvée par Bhardwaj et Kumar (2016) dans le fenouil indien (4,1%) [204]. Cependant, l'accumulation des sucres dans différentes parties des plantes (principalement dans les parties vertes) est améliorée en réponse à une variété de stress environnementaux [205]. De plus amples recherches sur une vaste collection de génotypes dans les mêmes conditions sont nécessaires pour confirmer ces résultats.

Tableau 9 : Composition chimique, rendement en huile et teneur nutritive exprimés en pourcentage massique de matière sèche (% MS) de graines de *F. vulgare* d'origines libanaise, française, algérienne et syrienne

No.	Composés volatiles	IR	TR	%
	Hydrocarbures monoterpéniques			
1	α-Pinène	933	6,87	0,20
2	Sabinène	973	8,15	0,05
3	β-Pinène	977	8,27	0,63
4	β-Myrcène	991	8,73	0,63
5	*p*-Cymène	1024	10,01	1,07
6	D-Limonène	1028	10,16	3,28
8	γ-Terpinène	1058	11,36	0,34
	Monoterpènes oxygénés			
9	Fenchone	1088	12,59	5,72
10	Camphor	1144	14,97	0,13
12	Cuminic aldéhyde	1239	19,17	2,89
13	Carvone	1244	19,36	2,66
	Phénylpropanoids			
11	Estragol	1158	17,37	3,65
15	Trans-anéthole	1291	21,43	70,72
	Autres			
7	Eucalyptol	1031	10,27	0,03
14	p-Anisaldéhyde	1254	19,81	3,79
16	Aniskétone	1379	25,23	4,07
	Hydrocarbures monoterpéniques		6,20	
	Monoterpènes oxygénés		11,40	
	Phénylpropanoids		74,37	
	Autres		7,89	
	Composants	**Fenouil Lib**	**Fenouil Fr**	**Fenouil Al**	**Fenouil Syr**

Composition en acides gras (%)	Acide palmitique (C16:0)	5,66±0,08[a]	5,34±0,03[b]	5,44±0,04[b]	4,86±0,06[c]
	Acide palmitoléique (C16:1n7)	-	-	0,11±0,02[a]	0,06±0,01[b]
	Acide stéarique (C18:0)	1,62±0,01[a]	1,17±0,02[c]	-	1,33±0,02[b]
	Acide pétrosélinique (C18:1n12)	73,57±0,51[b]	74,77±0,39[ab]	75,09±0,29[ab]	77,93±1,65[a]
	Acide oléique (C18:1n9)	5,44±0,03[a]	4,74±0,04[c]	5,04±0,07[b]	2,72±0,03[d]
	C18:1n7	0,40±0,01[ab]	0,48±0,03[a]	0,46±0,03[a]	0,32±0,02[b]
	Acide linoléique (C18:2n6)	12,40±0,11[b]	12,76±0,03[a]	12,93±0,03[c]	11,90±0,03[a]
	Acide arachidique (C20:0)	0,40±0,02[a]	0,34±0,01[a]	0,36±0,02[a]	0,36±0,01[a]
	Acide linolénique (C18:3n3)	0,50±0,01[ab]	0,39±0,02[b]	0,56±0,04[a]	0,52±0,04[ab]
	AGMI AGPI AGS	79,41 12,90 7,68	79,99 13,15 6,85	80,70 13,49 5,80	81,03 12,42 6,55
composition stérolique (mg/100g d'huile)	Campestérol	26,81±2,31[a]	22,74±1,95[a]	30,90±2,23[a]	29,38±5,35[a]
	Stigmastérol	127,03±8,84[b]	152,37±8,38[b]	207,43±10,95[a]	167,40±16,50[ab]
	β-sitostérol	119,95±6,97[c]	274,30±15,50[a]	188,56±8,43[b]	162,00±16,20[bc]
	Δ^5-avenastérol	5,82±0,21[c]	8,88±0,09[b]	13,55±0,41[a]	8,74±0,23[b]
	Totale	279,61	458,29	440,44	368,52
Rendement en huile essentielle (%MS)		1,65±0,03[c]	1,84±0,04[b]	0,94±0,05[d]	2,74±0,03[a]
Matière minérale (% MS)		10,94±0,06[a]	6,27±0,07[d]	8,80±0,05[b]	8,56±0,04[c]
Teneur en Protéine (% MS)		22,18±0,41[b]	25,02±0,55[a]	19,56±0,62[c]	19,04±0,75[c]
Rendement en huile végétale (% MS)		16,48±0,38[b]	19,84±0,27[a]	9,15±0,30[d]	14,51±0,44[c]
Sucres solubles (% MS)		10,16±0,06[b]	3,90±0,05[d]	9,68±0,04[c]	10,40±0,04[a]

[a-d] Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes

1.4 Effet de l'hydrodistillation et de la délipidation sur les graines de fenouil

La composition des tourteaux issus de l'hydrodistillation et de délipidation des graines de fenouil est présentée dans le tableau 10. La concentration des matières solubles (minéraux, protéines et sucres) a diminué dans le tourteau hydrodistillé, alors qu'ils ont montré une

tendance à augmenter dans le tourteau délipidé, ce qui est en accord avec l'étude de Moser *et al.* (2014) [206]. Une importante variation des teneurs NDF et ADF est observée dans les différents résidus. Généralement, les tourteaux provenant des graines délipidées ont montré une teneur en fibres supérieure à celle des tourteaux hydrodistillés issus de la même origine. Ces résultats étaient attendus comme l'ADF et NDF sont des matières insolubles situées principalement dans le tégument [207]. De plus, les teneurs en fibres obtenues sont dans l'intervalle de celles obtenues par Gupta *et al.* (1994) pour les graines de fenouil [208]. Cependant, les graines de fenouil ayant une teneur élevée en huile végétale ont tendance à avoir des teneurs en fibres plus élevées (Tableau 10). Cela pourrait indiquer que les conditions optimales pendant la croissance et la maturation des graines augmentent non seulement la teneur en huile de graines, mais aussi la teneur en fibres. Alors que les conditions sous-optimales au cours de la maturation peuvent également affecter la teneur en huile et la teneur en fibres de graines.

Tableau 10 : Teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l'NDF dans les tourteaux de graines de fenouil distillés et délipidés

	Tourteau hydrodistillé (%)					Tourteau délipidé (%)				
	Matière minérale	**Teneur en protéine**	**Sucres solubles**	**NDF**	**ADF**	**Matière minérale**	**Teneur en protéine**	**Sucres solubles**	**NDF**	**ADF**
Fenouil Lib	9,65±0,31^{a}	19,20±0,60^{b}	1,82±0,08^{ab}	36,56 ±1,86^{b}	25,61 ±0,77^{a}	12,10±0,12^{a}	26,65±1,75^{ab}	10,31±0,18^{b}	41,09±2,64^{b}	28,18± 1,46^{ab}
Fenouil Fr	6,05±0,40^{c}	23,39±0,69^{a}	0,97±0,07^{c}	44,89 ±1,37^{a}	24,28 ±0,84^{a}	7,94±0,11^{c}	30,35±1,02^{a}	4,84±0,10^{c}	51,03±2.76^{a}	31,77± 1,68^{a}
Fenouil Al	8,08±0,29^{b}	17,75±1,19^{b}	1,42±0,19^{bc}	28,23 ±1,55^{c}	17,66 ±0,82^{b}	9,55±0,18^{b}	22,42±1,03^{b}	9,82±0,18^{b}	33,14±1,56^{b}	21,75± 1,54^{c}
Fenouil Syr	7,92±0,46^{b}	17,10±0,77^{b}	2,26±0,25^{a}	32,72 ±2,13^{bc}	19,44 ±0,61^{b}	10,09±0,12^{b}	23,90±1,55^{b}	12,18±0,14^{a}	35,78±1,72^{b}	22,59± 0,91^{bc}

$^{a-c}$ Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une colonne sont significativement différentes

1.5 Activités biologiques des sous-produits des graines de fenouil

1.5.1 Contenu total en phénols et en flavonoïdes (TPC, TFC)

Les phénols et les flavonoïdes constituent l'un des principaux groupes de composés agissant comme antioxydants et ayant des effets thérapeutiques et protecteurs différents sur la santé humaine. En outre, il a été rapporté que les sous-produits agro-industriels constituent une riche

source des composés phénoliques [209]. Pour cela, nous nous sommes intéressés à analyser le contenu totale en phénols et en flavonoïdes dans les différents résidus. Comme le montre le tableau 11, les valeurs TPC et TFC de nos échantillons varient en fonction de l'origine des graines ainsi que du type du résidu. En général, les eaux aromatiques contiennent les teneurs TPC les plus importantes alors que les extraits des tourteaux hydrodistillés avaient des teneurs plus faibles. Une tendance similaire est observée dans le cas du contenu en flavonoïdes. Ceci peut-être dû à la dissociation des composés phénoliques dans l'eau aromatique, et alors une faible teneur reste dans le tourteau résiduel. Ces résultats sont en ligne avec ceux obtenus par Chatterjee *et al.* (2012), qui ont trouvé que l'extrait aqueux des graines de fenouil contient la plus grande quantité de phénols[210]. D'autre part, la variabilité des teneurs trouvée entre les différentes origines peut être attribuée à plusieurs facteurs comme le degré de maturation des graines, le climat et les conditions de culture. Mariangela *et al.* (2008) ont trouvé une différence significative du contenu total en phénols et en flavonoïdes dans les graines de fenouil provenant de différents pays méditerranéens[211].

1.5.2 Capacité antioxydante en équivalent Trolox (TEAC)

Une forte activité antioxydante exposée par *Foeniculum vulgare* a été rapportée dans la littérature[212], [213]. La présente étude se concentre alors sur l'analyse de la capacité antioxydante en équivalent Trolox (TEAC) des tourteaux issus de la délipidation et de l'hydrodistillation des graines de fenouil ainsi que de l'eau aromatique résiduelle. Généralement tous les résidus analysés ont montré une bonne activité antioxydante. L'eau aromatique provenant de l'extraction d'HE a la valeur TEAC la plus élevée suivie du tourteau délipidé et du tourteau hydrodistillé (Tableau 11). De plus, les valeurs TEAC du même extrait d'origines variées sont différentes. Une telle activité de piégeage différentielle peut être due à la présence de différents types de composés bioactifs, en particulier les phénols, et aussi à la nature hydrophilique de ces composés dans les graines de fenouil[214]. L'acide gallique, l'acide caféique, l'acide ellagique, la quercétine et le kaempferol sont les principaux composés phénoliques identifiés précédemment dans les extraits de graines de fenouil[215].

Une corrélation linéaire et positive est trouvée entre la teneur en phénols et en flavonoïdes (R^2 = 0.94) ainsi que la teneur en phénol et l'activité antioxydante (R^2 = 0,97). En fait, les extraits à fort contenu total en phénols et en flavonoïdes présentent une activité antioxydante relativement élevée. Ce qui étaye l'hypothèse selon laquelle les phénols et les flavonoïdes contribuent de manière significative à la capacité de piéger les radicaux libres du DPPH dans

les extraits. Une telle bonne corrélation a été rapportée par des études antérieures sur plusieurs espèces dont *Pimpinella barbata* et *Coriandrum sativum* et d'autres[216]–[219].

1.5.3 Concentrations minimales inhibitrice et bactéricide (CMI, CMB)

L'activité antibactérienne des différents extraits du fenouil français contre des souches à Gram positif et à Gram négatif en utilisant la méthode de microdilution de bouillon est présentée dans le tableau 4. Les tourteaux delipidés montrent une forte inhibition contre *S. epidermidis*, une inhibition plus faible est associée à *S. aureus* et *E. feacalis* et aucune activité bactéricide n'est détectée contre les souches à Gram-négatif (*E. coli* et *P. aeruginosa*). Alors que les tourteaux hydrodistillés ont montré des activités inhibitrices et bactéricides modérées contre toutes les souches, à l'exception de *P. aeruginosa* où aucune activité n'a été observée. Les eaux aromatiques ont une activité élevée contre *S. aureus* et *E. coli*, cependant, elles n'étaient pas efficaces sur les autres souches puisque leurs valeurs CMI et CMB étaient hors de portée (Tableau 11). Parmi tous les extraits, l'activité bactéricide la plus élevée a été obtenue par l'eau résiduelle contre *S. aureus* comme sa valeur CMB était la plus faible. Ces résultats sont en accord avec les études antérieures réalisées par divers auteurs[220], [221] qui ont rapporté que l'extrait aqueux de graines de fenouil était le plus actif parmi les différents extraits utilisés. Cette activité antibactérienne différentielle peut être liée d'une part aux caractéristiques de chaque souche bactérienne et, d'autre part, à la présence de différents composés phytochimiques comme les phénols, les flavonoïdes, les tanins, les alcaloïdes et autres dans les résidus de graines[222].

Tableau 11 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) de sous-produits de graines de fenouil

		Tourteau Délipidé	Tourteau Hydrodistillé	Eau Aromatique
TPC (mg EAG/g extrait)	Fenouil Lib	$13,45^{b}\pm0,22$	$10,40^{c}\pm0,32$	$27,52^{a}\pm0,45$
	Fenouil Fr	$25,13^{b}\pm0,04$	$15,74^{c}\pm0,08$	$32,61^{a}\pm0,01$
	Fenouil Alg	$40,82^{b}\pm0,34$	$8,44^{c}\pm0,46$	$55,63^{a}\pm1,72$
	Fenouil Syr	$36,90^{b}\pm0,56$	$19,43^{c}\pm0,41$	$54,97^{a}\pm2,49$
TFC (mg Ru/g extrait)	Fenouil Lib	$4,35^{c}\pm0,12$	$5,26^{b}\pm0,11$	$12,45^{a}\pm0,38$
	Fenouil Fr	$13,09^{b}\pm0,04$	$5,22^{c}\pm0,01$	$18,59^{a}\pm0,11$
	Fenouil Alg	$22,47^{b}\pm0,42$	$2,83^{c}\pm0,06$	$24,54^{a}\pm0,30$
	Fenouil Syr	$16,28^{b}\pm0,16$	$8,52^{c}\pm0,40$	$23,62^{a}\pm0,18$
TEAC (TE µmol/g extrait)	Fenouil Lib	$20,18^{b}\pm0,04$	$15,40^{c}\pm0,21$	$38,75^{a}\pm0,18$
	Fenouil Fr	$35,85^{b}\pm0,16$	$26,38^{c}\pm0,24$	$60,36^{a}\pm1,05$
	Fenouil Alg	$65,66^{b}\pm1,28$	$18,44^{c}\pm0,39$	$96,26^{a}\pm0,79$
	Fenouil Syr	$57,71^{b}\pm0,44$	$30,10^{c}\pm0,51$	$84,24^{a}\pm0,87$
	Souche bactérienne	**Fenouil Fr**		
CMI (mg/mL)	*S. aureus*	0,35	0,16	0,13
	E. faecalis	0,17	0,33	>0,13
	S. epidermidis	0,08	0,16	>0,13

	E. coli	0,17	0,16	0,13
	P. aeruginosa	0,35	>0,33	>0,13
CMB (mg/mL)	*S. aureus*	0,35	>0,16	0,13
	E. faecalis	0,17	0,33	>0,13
	S. epidermidis	0,17	>0,33	>0,13
	E. coli	>0,35	0,16	0,13
	P. aeruginosa	>0,35	>0,33	>0,13

[a-c] Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes

1.6 Teneur et composition chimique des huiles essentielles des graines de cumin de différentes origines

L'examen des graines de de *C.cyminum* provenant de différentes régions géographiques a fait l'objet de plusieurs études antérieures. Cependant, les données sur les lipides et les huiles essentielles provenant du Liban, de France, de l'Algérie et de Syrie n'ont pas encore été entrepris. Ainsi, dans la présente étude nous nous sommes intéressés à l'analyse de ces variétés afin de renforcer leur valorisation comme nouvelle source des huiles fixes et essentielles.

Comme on peut le voir dans le tableau 12, le rendement en huile essentielle varie entre 1,63 et 2.88% selon l'origine des graines. Il est significativement plus élevé pour l'huile de cumin syrien que pour les autres origines. Des rendements comparatifs ont été obtenus pour les graines de cumin indien (1,9% [223] et 1,21% [112]) et égyptien (2,52%) [122]. Des rendements plus faibles ont été trouvés dans le cas du cumin iranien 1,45% [224] et tunisien 1,22% [225]. Cependant, les semences de cumin de la chine ont donné un rendement plus élevé 3,80% [226]. De plus, des variations du rendement en huile essentielle de *C.cyminum* pendant la maturation ont été observées, allant de 1,9 jusqu'à 2,3% respectivement pour les fruits mûrs et non mûrs [227]. Des rendements variés (de 0,63 à 1,43%) ont été obtenus également par différents méthodes d'extraction [228]. La variation du rendement en huile peut être attribuée aux facteurs génétiques, au stade de maturité de la graine et aux facteurs environnementaux.

La composition chimique de l'huile essentielle de *C.cyminum* français est présentée dans le tableau 12. Trente-trois composants représentant 99,71% de l'huile sont identifiés. Le cumin est la deuxième épice la plus populaire dans le monde après le poivre noir. Il est également utilisé comme un stimulant, carminative, astringent, contre l'indigestion, les flatulences et la diarrhée. El-Sawi et Mohamed (2002) ont pu identifier 21 constituants, représentant 90,2% et 95,6% des huiles de l'herbe et des graines, respectivement[227]. Bettaieb *et al.* (2011) ont identifié 40 composants dans l'huile de cumin tunisien et indien, dont 34 étaient présents dans les deux huiles[112]. La caractérisation des classes chimiques de l'huile montre la prévalence des monoterpènes oxygénés (66,51%) représentés principalement par le cuminaldéhyde (~43%)

et le 1,4-p-menthadièn-7-al (~17%) (Tableau 12). Les hydrocarbures monoterpéniques constituent la deuxième classe principale ; le β-pinène, *p*-cymène et le γ-terpinène sont les constituants majeurs de cette classe. Cependant, l'arôme frais et épicé de l'huile de cumin est lié au γ-terpinène, cuminaldéhyde et aux dérivés de menthane. Nos résultats sont en accord avec Beis *et al.* (2000), Li et Jiang (2004), et El-Sawi et Mohamed (2002)[226], [227], [229] qui ont identifié le cuminaldéhyde comme composant principal dans les différentes huiles de cumin analysées. Dans une autre étude, Derakhshan *et al.* (2008)[124] ont trouvé que les constituants principaux de l'huile essentielle de *C. cyminum* étaient le cuminaldéhyde et les dérivés de méthane. En revanche, Viuda-Martos *et al.* (2007)[230] ont rapporté que l'huile de cumin espagnole est dominée par le γ-terpinène. Mohammadpour *et al*. (2012)[231] ont trouvé que l'α-pinène et le limonène sont les composants principaux du cumin iranien. En fait, la composition de l'huile essentielle de *C.cyminum* dépend de nombreux facteurs, tels que le temps de récolte, la méthode d'extraction, la variété, l'origine géographique et les conditions de conservation[232].En outre, il est important de noter que les principaux composants des différentes huiles essentielles rapportées dans la littérature sont identifiés également dans notre étude.

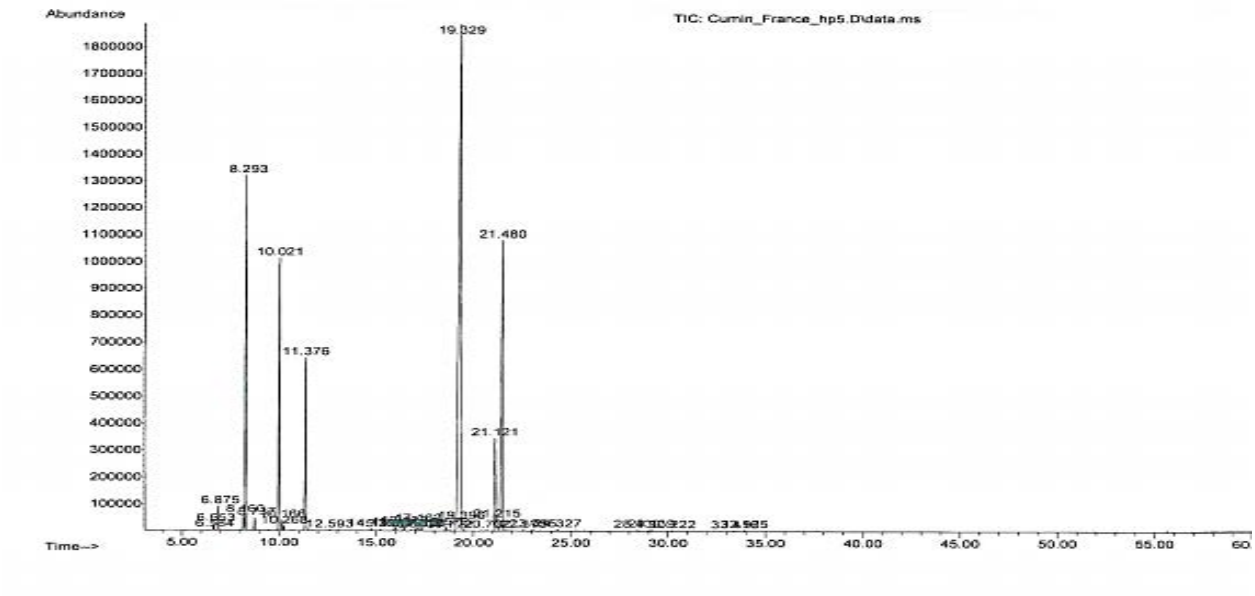


Figure 21 : Chromatogramme de l'huile essentielle des graines de cumin français

1.7 Teneur en huile végétale et composition en acides gras dans les graines de cumin de différentes origines

Les rendements moyens en huile végétale des graines de cumin de différentes origines sont représentés dans le tableau 12. Les rendements obtenus sont très variés allant de 13,39 jusqu'à 29,10% MS. La variété française présente un rendement significativement supérieur aux autres.

Généralement nos résultats sont dans la gamme de ceux obtenus par Shahnaz *et al.* (2004) du cumin du Pakistan (18,7%), Hemavathy et Prabhakar (1988) du cumin indien (14,5%), Bettaieb *et al.* (2011) du cumin Tunisien (15.4%) et indien (17.7%) [113], [148], [233]. Cependant, Mallet *et al.* (1990) ont rapporté un rendement en huile plus faible pour les semences françaises (18,4%)[234]. Rebey *et al.* (2013) ont trouvé une augmentation significative de la teneur totale en lipides dans les graines de cumin durant la maturation (de 8,2 à 16,9%)[235]. Sharma *et al.* (2016) ont montré que le rendement en huile végétale des graines de cumin peut varier de 11,5 jusqu'à 15,2% selon la méthode de broyage utilisée[236].

La composition en acides gras des graines de cumin de différentes origines est illustrée au tableau 12. Neuf acides gras sont identifiés, l'acide pétrosélinique (C18: 1n-12) étant le plus important dans les quatre variétés. Les graines d'origine française et algérienne montrent des niveaux significativement plus élevés (51,54 et 51,60%, respectivement) de cet acide que les autres variétés. Cet acide est connu pour être une caractéristique générale des huiles de graines des espèces d'Apiaceae. Les teneurs de l'acide petrosélinique sont comparables à ceux trouvés par Bettaieb *et al.*(2011) dans le cumin tunisien (55,90%)[148] et par Shahnaz et *al.*(2004) dans le cumin du Pakistan (51,27%)[113]. En revanche, Bettaieb *et al*. (2011) et Rebey *et al.* (2013) ont trouvé un taux inférieur dans les variétés indiennes (41,42%)[148] et dans les graines du cumin immatures (10,62%)[235]. Hemavaty et Prabhaker (1988) ont trouvé un teneur beaucoup plus élevée (83,4%)[233] que toutes les autres études. L'acide linoléique est le deuxième composant identifié dans les différentes variétés suivi par l'aide oléique et puis l'acide palmitique (Tableau 12). En revanche, la composition en acides gras des graines de cumin semble varier avec les variétés. Bettaieb *et al.* (2011) ont trouvé des proportions élevés d'acide palmitique dans l'huile de cumin indien et tunisien (23,82 et 30,36 % respectivement)[148]. Hemavaty et Prabhaker (1988) ont rapporté de faibles proportions d'acide linoléique (respectivement 0,82 et 4,70% de TFA)[233].

Les acides pétrosélinique et linoléique et les autres acides gras monoinsaturés (AGMI) représentent plus de 60% des acides gras totaux dans toutes les variétés. En effet, les AGMI peuvent réduire le cholestérol (LDL), alors qu'ils pourraient éventuellement augmenter la teneur des lipoprotéines de haute densité (HDL). L'acide petrosélinique est d'une importance industrielle potentielle, il peut être clivé par oxydation pour produire un mélange d'acide laurique, un composé utile dans la production de détergents, et l'acide adipique, un acide dicarboxylique qui peut être utilisé dans la synthèse du polymère de nylon[237]. En outre, l'acide oléique peut favoriser la résistance à l'insuline. Il est identifié comme un biomarqueur approprié pour étudier la relation entre le profil du métabolisme et le risque de cancer du

sein[238]. Les acides gras polyinsaturés représentés principalement par l'acide linoléique constituent plus de 30% des acides gras totaux (Tableau 12) dans tous les échantillons. L'acide linoléique est l'un des acides gras essentiels qui sont considérés comme additifs dans les aliments fonctionnels et nutraceutiques. De nombreuses études ont documenté les rôles significatifs des acides gras essentiels dans de nombreuses voies biochimiques qui ont pour résultat un effet cardioprotecteur. Il a été rapporté également leur effet considérable à réduire les risques de maladies graves comme le cancer, l'ostéoporose, le diabète et autres[239].

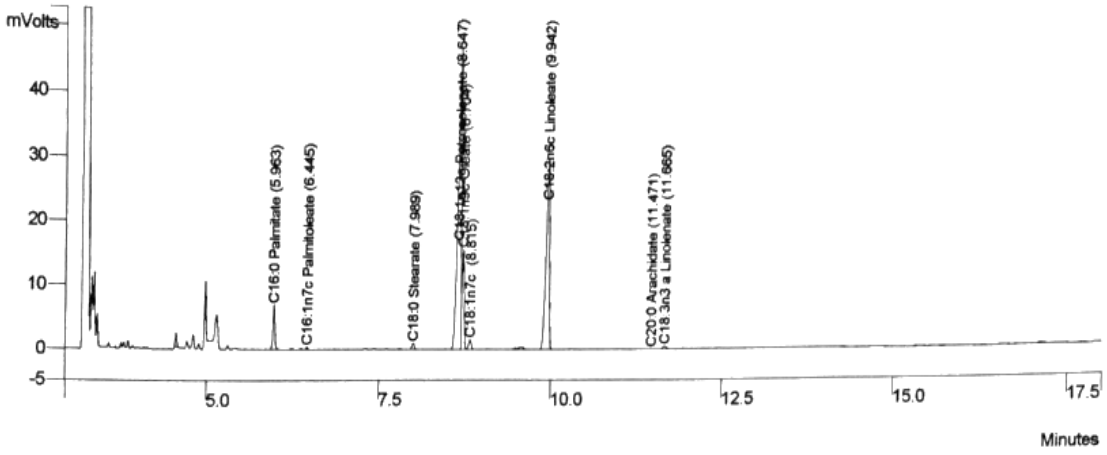


Figure 22 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines du cumin libanais

1.7.1 Identification et quantification des stérols des graines de cumin de différentes origines

L'analyse des stérols est utilisée généralement pour l'identification des huiles. Les compositions des stérols des huiles de cumin des différentes origines sont affichées dans le tableau 12. Quatre composés sont identifiés dans les différentes huiles. Le β-sitostérol est le composant majeur dans tous les échantillons à l'exception de l'huile libanaise, le stigmastérol est le deuxième composant principal. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zlatanov *et al.* (1995) qui ont trouvé que ces deux composants sont majoritaires dans l'huile de cumin avec 45,6% de stigmastérol de et 39,7% de β-sitostérol[134]. En plus, Ramadan *et al.* (2012), ont montré que le β-sitostérol et le stigmastérol constituent respectivement 25,8% et 25,1% de la teneur totale en stérols dans l'huile de cumin extraite à froid [114]. Le campestérol et le Δ^5-avenastérol sont détectés dans nos échantillons aussi mais à des faibles teneurs. Ce qui ne correspondait pas avec les résultats de Ramadan *et al.* (2012) qui ont trouvé 24,3% d'Δ^5-avenastérol dans l'huile de cumin[114]. Cependant, il a été rapporté que la concentration des composants stéroliques peut

être affectée par les facteurs environnementaux et les dates de récolte [240], [241]. Les phytostérols, en général, sont intéressants en raison de leur activité antioxydante et de leur impact sur la santé. Récemment, il y a une tendance croissante vers l'utilisation de stérol comme additif dans le but de l'obtention des aliments fonctionnels[240].

1.8 Contenu nutritif des graines de cumin de différents origines

L'évaluation de la teneur en matière minérale, protéines et en sucres solubles du cumin est indispensable afin d'identifier les variétés présentant les meilleurs contenus nutritionnels. Les résultats sont affichés dans le tableau 12. Une forte variation de la teneur totale en minéraux est observée entre les différents échantillons de cumin. Les graines libanaises ont montré une double teneur par rapport au cumin français. La teneur trouvée dans le cumin libanais est proche de celle du cumin iranien (9,5%). En plus, les teneurs trouvées dans le cumin Algérien et Syrien sont comparables à celles trouvées dans la littérature par Al-Snafi *et al.* (2016) (7,5%), par Moawad *et al.* (2015) dans le cumin égyptien (7,7%) et dans le cumin indien par Hasan Khan *et al.* (2010) et Pradeep *et al.* (1993) (8 et 7,3%, respectivement). Ces valeurs sont inférieures aux limites maximales indiquées pour les graines de cumin selon « The International Standards Organization (ISO: 9301/2003) » : 12%. D'autre part, les teneurs en protéines dans les différentes huiles varient significativement de 20,85% dans l'huile algérienne jusqu'au 24.73% dans le cumin libanais. Ces valeurs sont en accord avec l'étude de Hasan khan *et al.* (2010) qui ont trouvé 22,4% de protéines dans le cumin indien[242]. Par contre, ces teneurs sont supérieures à celles obtenues dans des études antérieures : 19,8%[243], 19%[244], 18,7% [245], 17,7%[246], et 15,7%[122].

Le contenu en sucres solubles dans les graines de cumin n'a pas très étudié antérieurement. Les résultats du tableau 12 montrent que leur teneur varie considérablement entre les graines des différentes origines. La variété syrienne montre la valeur la plus élevée alors que celle de France contient la plus faible teneur. Hasan Khan *et al.* (2010) ont trouvé 6,5% dans le cumin d'origine indienne[242]. Pradeep *et al.* (1993) ont montré que le cumin indien aussi contient 2,4% de sucres solubles[247]. En effet, il a été rapporté que la sécheresse, la salinité, les basses températures et les inondations, en général, peuvent augmenter les concentrations des sucres solubles. Alors que l'irradiance lumineuse élevée, les métaux lourds, la pénurie de nutriments et l'ozone peuvent diminuer ces concentrations dans les graines. Néanmoins, les changements des teneurs en sucres ne suivent pas un modèle statique et peuvent varier avec le génotype et les facteurs de stress[248].

Il est important de mentionner finalement que la composition chimique des graines varie considérablement selon la variété, les pratiques de culture, la saison de plantation, le stade de développement et les conditions climatiques[243].

Tableau 12 : Composition chimique, rendement en huile et teneur nutritive exprimés en pourcentage massique de matière sèche (% MS) de graines de *C.cyminum* d'origines libanaise, française, algérienne et syrienne

No.	Composés volatiles	IR	TR	%
	Hydrocarbures monoterpéniques			
1	α-Thuyène	927	6,65	0,19
2	α-Pinène	933	6,87	0,71
3	Sabinène	973	8,16	0,53
4	β-Pinène	977	8,29	12,61
5	Myrcène	991	8,73	0,40
6	*p*-Cymène	1025	10,01	10,04
7	D-Limonène	1028	10,16	0,39
9	γ-Terpinène	1058	11,37	6,44
13	E-Myroxide	1165	15,93	0,05
15	Terpinèn-4-ol	1177	16,42	0,20
17	Terpinèol	1190	17,01	0,09
24	Phellandral	1274	20,70	0,05
	Monoterpènes oxygénés			
8	Eucalyptol	1031	10,26	0,16
10	L-Fenchone	1088	12,59	0,03
11	Trans-pinocarvéol	1138	14,73	0,10
14	Menthol	1167	15,99	0,18
21	Cumenol	1230	18,77	0,04
22	Cuminaldéhyde	1243	19,32	43,93
23	Carvone	1244	19,39	0,36
25	1,3-p-Menthadièn-7-al	1284	21,12	4,41
27	1,4-p-Menthadièn-7-al	1292	21,40	17,22
29	p-Mentha-1,4-dièn-7-ol	1328	23,05	0,08
	Phénylpropanoids			
20	Estragol	1198	17,35	0,10
26	*cis*-Anéthole	1285	21,21	0,55
30	Eugenol	1358	24,32	0,11
	Autres			
12	6-Camphénone	1149	15,22	0,07
16	Cryptone	1185	16,80	0,05
18	3-p-Menthén-7-al	1193	17,16	0,29
19	Myrtenol	1196	17,27	0,09
28	4-Hydroxycryptone	1317	22,57	0,06
31	*cis*-β-Farnesene	1457	28,43	0,05
32	β-Acoradiène	1474	33,41	0,07
33	Carotol	1596	33,92	0,06

	Hydrocarbures monoterpéniques	31,70			
	Monoterpènes oxygénés	66,51			
	Phénylpropanoids	0,76			
	Autres	0,74			
	Composants	**Cumin Lib**	**Cumin Fr**	**Cumin Al**	**Cumin Syr**
Composition en acides gras (%)	Acide palmitique (C16:0)	4,20^{ab}±0,02	3,88^{b}±0,15	3,94^{b}±0,07	4,31^{a}±0,02
	Acide palmitoléique (C16:1n7)	0,27^{a}±0,01	0,30^{a}±0,02	0,24^{a}±0,01	0,25^{a}±0,01
	Acide stéarique (C18:0)	0,30^{b}±0,02	-	0,86^{a}±0,02	0,99^{a}±0,07
	Acide pétrosélinique (C18:1n12)	49,23^{ab}±0,41	51,54^{a}±0,94	51,60^{a}±0,50	47,35^{b}±0,87
	Acide oléique (C18:1n9)	11,91^{b}±0,10	11,20^{b}±0,49	11,25 ^{ab}±0,04	12,24^{a}±0,94
	C18:1n7	1,27^{a}±0,01	1,48^{a}±0,18	1,32^{a}±0,01	1,24^{a}±0,01
	Acide linoléique (C18:2n6)	32,19^{ab}±0,11	31,40^{ab}±0,67	30,48^{b}±0,46	32,88^{a}±0,14
	Acide arachidique (C20:0)	0,09^{a}±0,02	0,10^{a}±0,02	-	0,10^{a}±0,01
	Acide linolénique (C18:3n3)	0,54^{a}±0,01	0,20^{b}±0,07	0,30^{b}±0,01	0,64^{a}±0,02
	AGMI AGPI AGS	62,67 32,73 4,59	64,52 31,60 3,97	64,41 30,78 4,80	61,08 33,52 5,40
composition stérolique (mg/100g d'huile)	Campestérol	26,30^{b}±1,38	37,71^{a} ±1,01	39,54^{a}±1,91	41,60^{a}±2,91
	Stigmastérol	110,29^{b} ±2,57	142,79^{a} ±4,95	139,68^{a} ±8,78	141,95^{a}±3,25
	β-sitostérol	90,87^{b}±4,47	160,24^{a}±2,74	153,35^{a}±12,82	154,81^{a}±2,07
	Δ^5-avenastérol	9,50^{b}±0,55	14,94^{a}±0,27	16,96^{a}±1,43	18,23^{a}±2,74
	Totale	236,96	355,68	349,53	356,59
Rendement en huile essentielle (%MS)		1,88^{b}±0,04	1,70^{bc}±0,02	1,63^{c}±0,02^{d}	2,88^{a}±0,07
Matière minérale (% MS)		10,53^{a}±0,05	5,36^{d}±0,10	8,01^{c}±0,08	8,66^{b}±0,08
Teneur en Protéine (% MS)		24,73^{a}±0,34	22,55^{b}±0,38	20,85^{c}±0,42	23,97^{ab}±0,20
Rendement en huile végétale (% MS)		23,13^{b}±0,15	29,10^{a}±0,77	13,39^{c}±0,21	14,57^{c}±0,51
Sucres solubles (% MS)		10,79^{b}±0,28	8,86^{c} ±0,17	11,15^{b}±0,14	13,15^{a}±0,24

$^{a-d}$ Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes

1.9 Effet de l'hydrodistillation et de la délipidation sur les graines de cumin

Le contenu nutritif des tourteaux résiduels de l'extraction des huiles essentielles/ huiles végétales est présenté dans le tableau 13. Les résultats montrent la richesse de ces tourteaux de différentes variétés en matières minérales, protéines et en sucres notamment dans le cas des résidus délipidés. Très peu d'informations sont disponibles sur les tourteaux résiduels des graines de cumin. Sowbhagya *et al.* (2007) ont rapporté que les résidus de cumin partiellement délipidés contiennent 20% de protéines et 5% de matières minérales[249]. Alors que les résidus de l'hydrodistillation étudiés par Muthamma Milan *et al.* (2008) contiennent 19% de protéines et 9% de matières minérales[250].

Les fibres alimentaires solubles et insolubles constituent le stockage de polysaccharides de paroi cellulaire de plantes qui ne peuvent pas être hydrolysées par des enzymes digestives humaines. La consommation de fibres alimentaires a suscité beaucoup d'attention en raison de son rôle dans la prévention de certaines maladies comme les maladies cardiovasculaires, le diabète, le cancer du côlon et l'obésité. Un régime alimentaire qui fournit une quantité adéquate en fibres est habituellement moins dense en énergie et plus volumineux et donc peut apporter un sentiment de satiété plus tôt. En outre, les fibres aident à éliminer les déchets et améliorer la santé du côlon, ils aident à se sentir plein, donc aide au contrôle du poids et la régulation des niveaux de sucre dans le sang[251]. Le contenu en fibres ADF et NDF dans les tourteaux délipidés et résiduels de l'hydrodistillation des graines de cumin est présenté dans le tableau 13. Ces teneurs varient considérablement entre les différents échantillons surtout dans le cas des graines originaires de la France qui sont les moins riches en NDF et les plus riches en ADF. Les tourteaux des graines délipidés montrent des valeurs plus élevées que ceux résiduels de l'hydrodistillation. Cependant, tous les tourteaux de différentes variétés peuvent être considérés riches en fibres. Nos résultats sont comparables avec ceux obtenus par Hasan khan *et al.* (2010) qui ont trouvé que le cumin est le plus riche en fibres parmi plusieurs épices étudiées (NDF : 55,2% et ADF : 24,1%)[242]. En plus, Sowbhagya *et al.* (2007) ont montré que les tourteaux résiduels de l'extraction des composés volatiles sont très riches en fibres alimentaires[249].

Ainsi, les tourteaux de cumin peuvent avoir des utilisations potentielles dans diverses formulations d'aliments montrant une meilleure digestibilité et une bonne composition nutritive.

Tableau 13 : Teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l' NDF dans les tourteaux de graines de cumin distillés et délipidés

Tourteau hydrodistillé (%)	Tourteau délipidé (%)

	Matière minérale	Teneur en protéine	Sucres solubles	NDF	ADF	Matière minérale	Teneur en protéine	Sucres solubles	NDF	ADF
Cumin Lib	9,28^{a}±0,38	21,35^{a}±0,33	2,24^{a}±0,06	57,04^{a} ±0,27	22,92^{c}±0,48	11,00^{a}±0,04	30,06^{a}±0,26	12,53^{b}±0,50	59,89^{a} ±0,46	25,56^{b}±1,38
Cumin Fr	5,10^{c}±0,11	20,10^{b}±0,01	2,09^{ab}±0,02	50,40^{b} ±0,61	35,57^{a}±0,57	5,91^{d}±0,06	26,67^{b}±0,45	9,53^{c}±0,21	53,23^{b} ±0,81	42,13^{a} ±0,78
Cumin Al	7,74^{b}±0,23	16,48^{c}±0,42	1,83^{c}±0,09	56,92^{a} ±0,99	26,69^{b}±1,15	8,48^{c}±0,04	22,93^{d}±0,11	12,49^{b}±0,46	58,03^{a} ±0,25	28,65^{b}±0,93
Cumin Syr	6,60^{b}±0,21	20,28^{ab}± 0,14	1,89^{bc}±0,02	58,09^{a} ±0,27	28,20^{b}±0,60	9,76^{b}±0,17	25,03^{c}±0,22	14,62^{a}±0,47	59,33^{a} ±0,43	28,74^{b}±0,26

$^{a-c}$ Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une colonne sont significativement différentes

1.10 Activités biologiques des sous-produits des graines de cumin

1.10.1 Contenu total en phénols et en flavonoïdes (TPC, TFC)

Comme les composés phénoliques sont des facteurs majeurs de l'activité antioxydante des plantes, les contenus des TPC et TFC des tourteaux des graines de cumin sont déterminés dans la présente étude et illustrés dans le tableau 14. Les résultats montrent une différence considérable des teneurs en phénols et en flavonoïdes entre les différentes variétés. Tous les échantillons ont des teneurs élevées de TPC et de TFC, cependant, ceux résiduels du cumin français et syrien présentent les valeurs les plus importantes. Généralement, les eaux aromatiques étaient les plus riches en phénols et en flavonoïdes suivies par les tourteaux délipidés et ensuite les tourteaux hydrodistillés. Les importantes valeurs de TPC et de TFC dans les tourteaux délipidés peuvent être attribuées au fait que l'hexane ne conduit pas à une extraction efficace des composés phénoliques en raison de leur haute polarité. Alors, le principal contenu phénolique reste intact dans le résidu après la délipidation[122]. Nos résultats sont comparables avec ceux qui sont rapportés antérieurement. Chen *et al.* (2014) ont trouvé que les résidus d'hydrodistillation du cumin chinois contiennent 19 mg EAG/g[252]. Muthamma Milan *et al.* (2008) ont montré que les extraits d'eau chaude du cumin sont les plus riches en TPC. Ces différences pourraient être attribuées à des facteurs génétiques, aux conditions écophysiologiques ou aux différences dans les méthodes d'extraction[250]. Bettaieb Rebey *et al.* (2012) ont trouvé que les valeurs TPC et TFC des graines de cumin indien et

tunisien varient significativement en fonction de l'origine géographique et du solvant d'extraction utilisé[253].

1.10.2 Capacité antioxydante en équivalent Trolox (TEAC)

L'activité antioxydante est l'une des activités fonctionnelles les plus importantes du cumin qui a été détectée par plusieurs études. Nombreuses investigations antérieures ont porté sur l'analyse de l'activité antioxydante des extraits et des huiles de cumin (Allahghadri *et al.* (2010), Bettaieb *et al*. (2010), Singh *et al.* (1998) et Martinez-Tome *et al.* (2001))[119], [254]–[256]. Néanmoins, les tourteaux résiduels n'ont pas reçu beaucoup d'importance. Les résultats du tableau 14 montrent la puissante capacité antioxydante de tous les résidus notamment ceux du cumin d'origine syrienne. En outre, l'eau aromatique présente la plus forte activité antioxydante puisqu'elle possède les valeurs TEAC les plus élevées parmi les différents types de résidus étudiés. Chen *et al.* (2014) ont trouvé que les résidus de l'hydrodistillation possèdent l'activité antioxydante la plus élevée parmi les différents extraits analysés[252]. La valeur TEAC analysée par Shan *et al.* (2005) sur l'extrait méthanolique du cumin turque est de 66,1TE µmol/g[257]. Damasius *et al.* (2007) ont évalué les propriétés antioxydantes des extraits aqueux et éthanoliques de cumin. Ils ont trouvé que l'extrait aqueux de cumin présentait une activité DPPH supérieure à celle de l'extrait éthanolique[143], ce qui est en ligne avec nos résultats. En plus, les résultats obtenus par Bettaieb Rebey *et al.* (2012) indiquent que les solvants aqueux sont les plus appropriés pour l'extraction des agents piégeurs des radicaux libres du DPPH des graines du cumin de plusieurs origines[253]. Nos résultats indiquent que les différents résidus du cumin ont un bon potentiel antioxydant et ils pourraient constituer une source riche et nouvelle d'antioxydants naturels.

Une relation linéaire positive est trouvée entre les valeurs TPC et TFC, et entre les valeurs TFC et TEAC (R^2= 0,85 et 0,94, respectivement). Des relations similaires ont été obtenues dans des études précédentes[111], [257], ce qui prouve que les composés phénoliques dans les tourteaux de cumin contribuent de manière significative à leur capacité antioxydante.

1.10.3 Concentrations minimales inhibitrice et bactéricide (CMI, CMB)

Les bactéries pathogènes sont les menaces les plus graves pour la santé humaine dans le monde. L'intérêt pour les plantes ayant des propriétés antimicrobiennes a été relancé en raison de la résistance aux médicaments associée à l'utilisation d'antibiotiques. De nos jours, plusieurs extraits bruts de plantes ont été étudiés pour leur activité antimicrobienne potentielle ou pour l'identification de nouveaux agents antibactériens. L'activité antibactérienne du *C. cyminum* a été démontrée contre un large spectre des bactéries à Gram-positif et à Gram négatif[258].

Aucune information n'a été trouvée concernant l'activité antibactérienne des résidus du cumin. Les CMI et les CMB vers les bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif des différents tourteaux résiduels de l'extraction des huiles végétale et essentielle du cumin français sont alors examinées, et les résultats sont résumés dans le tableau 14. Les extraits des tourteaux délipidés montrent une certaine variation dans leur activité antimicrobienne, *S. epidermidis* et *E. coli* étaient les plus susceptibles. Par contre, les tourteaux résiduels des graines n'ont montré aucun effet inhibiteur ou bactéricide contre les différentes souches. Les concentrations appliquées sont bien inférieurs aux CMI et CMB des bactéries présentes. Nos résultats correspondent avec les études précédentes qui ont montré que l'éthanol était un meilleur solvant pour l'extraction des substances actives antimicrobiennes que l'eau[259]. Cependant, l'absence de l'activité des extraits des tourteaux hydrodistillés peut être attribuée à la dissolution des molécules actives dans l'huile essentielle. Plusieurs chercheurs ont rapporté que les huiles essentielles sont le principal contributeur de l'activité antibactérienne de graines de cumin grâce à leur richesse en molécules bioactives notamment le cuminaldéhyde[223], [260].

Tableau 14 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) de sous-produits de graines de cumin

		Tourteau Délipidé	Tourteau Hydrodistillé	Eau Aromatique
TPC (mg EAG/g extrait)	Cumin Lib	$31,11^{b}\pm0,08$	$19,78^{c}\pm0,06$	$67,54^{a}\pm0,37$
	Cumin Fr	$69,36^{b}\pm0,51$	$20,24^{c}\pm0,05$	$97,30^{a}\pm0,14$
	Cumin Alg	$24,14^{b}\pm0,09$	$10,29^{c}\pm0,75$	$35,95^{a}\pm0,03$
	Cumin Syr	$57,18^{c}\pm0,03$	$59,62^{b}\pm0,42$	$67,51^{a}\pm0,32$
TFC (mg Ru/g extrait)	Cumin Lib	$14,26^{b}\pm0,07$	$7,45^{c}\pm0,03$	$21,22^{a}\pm0,50$
	Cumin Fr	$37,49^{b}\pm0,66$	$12,82^{c}\pm0,04$	$41,25^{a}\pm0,25$
	Cumin Alg	$10,31^{b}\pm0,07$	$3,13^{c}\pm0,04$	$15,38^{a}\pm0,04$
	Cumin Syr	$30,11^{c}\pm0,10$	$36,59^{b}\pm0,70$	$39,11^{a}\pm0,07$
TEAC (TE µmol/g extrait)	Cumin Lib	$65,35^{b}\pm0,11$	$28,22^{c}\pm0,07$	$128,28^{a}\pm0,71$
	Cumin Fr	$140,18^{b}\pm0,96$	$45,44^{c}\pm0,37$	$207,18^{a}\pm0,18$
	Cumin Alg	$34,77^{c}\pm0,54$	$36,39^{b}\pm0,33$	$97,62^{a}\pm0,49$
	Cumin Syr	$127,28^{b}\pm0,07$	$124,72^{c}\pm0,28$	$165,41^{a}\pm0,35$
	Souche bactérienne	**Cumin Fr**		
CMI (mg/mL)	*S. aureus*	0,33	>0,,30	>0,17
	E. faecalis	0,33	>0,30	>0,17
	S. epidermidis	0,08	>0,30	>0,17
	E. coli	0,16	>0,15	>0,17
	P. aeruginosa	0,33	>0,15	>0,17
CMB (mg/mL)	*S. aureus*	0,33	>0,30	>0,17
	E. faecalis	0,33	>0,30	>0,17
	S. epidermidis	0,08	>0,30	>0,17
	E. coli	0,16	>0,15	>0,17
	P. aeruginosa	0,33	>0,15	>0,17

[a-c] Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes

1.11 Teneur et composition chimique des huiles essentielles des graines de carvi de différentes origines

Un certain nombre d'études portant sur la teneur en huile essentielle et la composition des fruits de carvi a été réalisé [142], [261]–[263]. Dans la présente étude nous visons à mettre en évidence la variabilité des rendements en huiles volatiles contenues dans les échantillons de carvi provenant de différentes origines, et de comparer le chémotype de l'huile française avec ceux mentionnés dans la littérature. Les résultats sont illustrés au tableau 15. Des rendements faibles et modérés en huiles sont obtenus, une variance d'environ quatre fois est détectée entre les rendements minimum (Syrien) et maximum (Algérien). Les rendements en huile essentielle trouvés antérieurement dans les graines de carvi variaient de 0,47% à 7,00% ([136], [142], [261]–[265]). En effet, le rendement en huile de carvi dépend des facteurs génétiques, du milieu de culture, des conditions climatiques lors de la cultivation et du temps de récolte. Bouwmeester *et al.* (1995) ont trouvé que les graines de carvi biennales contiennent environ deux fois plus d'huile que les graines annuelles [266]. Selon Laribi *et al.* (2009) un déficit hydrique modéré augmente le rendement en huile essentielle des graines de carvi[261]. Cependant, l'impact réel de ces facteurs sur le contenu de l'huile essentielle dans les échantillons étudiés reste incertain, en raison de l'absence d'informations plus détaillées.

L'analyse chromatographique de l'huile essentielle obtenue à partir de la variété de carvi française est présentée dans le tableau 15. Vingt-quatre composés volatils, comprenant plus de 99.90% de la composition de l'huile, sont identifiés dans cette huile. La caractérisation chimique révèle la prévalence des monoterpènes oxygénés, représentés principalement par le carvone. Les hydrocarbures monoterpèniques constituent la deuxième classe principale, le limonène étant le composant principal. En effet, le carvone est responsable du parfum et de la saveur des graines de carvi, en plus, il est considéré comme un fort agent antimicrobien, un inhibiteur de germination de pomme de terre et un indicateur biochimique de l'environnement[267].

Nos résultats concernant les proportions de carvone et de limonène sont en accord avec ceux obtenus antérieurement par Laribi *et al.*(2013) portant sur deux huiles essentielles de carvi tunisien provenant de différents écotypes : les niveaux de carvone variaient de 76,8 à 80,5% et ceux de limonène variaient de 13,0 à 20,3%[268]. Nos résultats sont également en accord avec ceux de Bailer *et al.* (2001)[269] et Sedláková *et al.* (2003)[270], qui ont noté que les espèces annuelles et biennales produisent une huile essentielle composée principalement de carvone et de limonène. Malgré le grand intérêt concentré sur l'étude de la composition des huiles essentielles de carvi, tous ses chémotypes possibles ne sont pas entièrement clairs. Une teneur très élevée en carvone (93,1-95,9%) a été détectée dans les échantillons provenant de

l'Allemagne et de la République Tchèque[271]. Des pourcentages de carvone et limonène qui varient de 50 à 60% et de 25 à 35%, respectivement ont été obtenues antérieurement[267], [272]. De plus, dans certaines recherches, le carvone et le limonène ont été détectés en quantités approximativement égales dans les huiles de carvi[262], [273].

Cette corrélation négative entre les niveaux de carvone et de limonène dans l'huile de carvi peut être attribuée d'abord à la methode d'extraction utilisée. En effet, la vitesse de dissolution du carvone dans l'eau est plus élevée que celle du limonène, et donc une teneur plus élevée en carvone devrait être obtenue par hydrodistillation. Alors qu'une teneur plus élevée de limonène est obtenue par l'extraction par CO_2 supercritique grâce à la plus facile désorption du limonène de la matrice végétale, comparée à la carvone qui est plus polaire ayant une masse moléculaire plus élevée[274]. Au surplus, le limonène constitue à la fois un intermédiaire dans la voie de biosynthèse de la carvone ainsi qu'un produit final, ce qui pourrait être responsable de cette corrélation opposée [266].

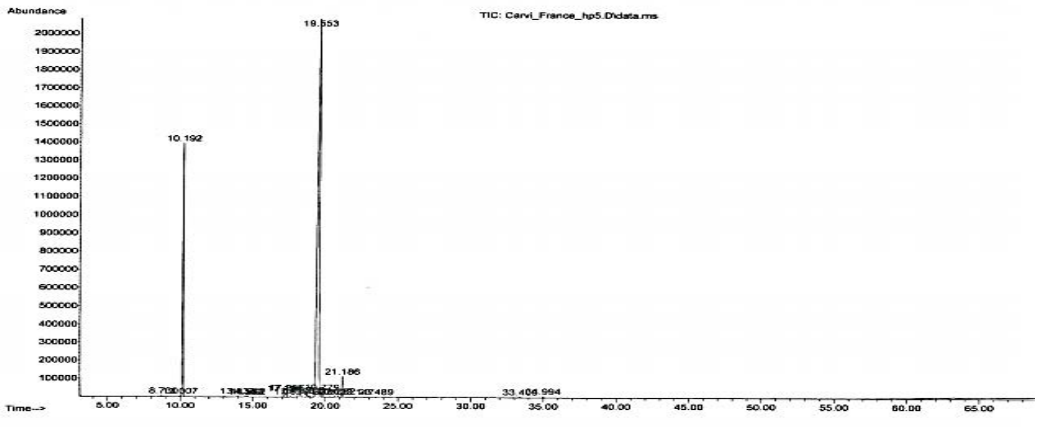


Figure 23 : Chromatogramme de l'huile essentielle des graines de carvi français

1.12 Teneur en huile végétale et composition en acides gras dans les graines de carvi de différentes origines

Les teneurs en huiles végétales des graines de carvi sont illustrés au tableau 15. Les résultats montrent une variation significative entre les différents échantillons. Les graines d'origine Libanaise contiennent une teneur 3,6 fois plus élevée que celles d'origine Algérienne.

Les teneurs des variétés Algérienne et Syrienne sont similaires à celles obtenues par Laribi *et al.* (2013) dans le carvi tunisien (7,30%)[132]. Le carvi français contient une teneur comparable aux variétés étudiées par Kleiman et Spencer (1982) et Ngo-Duy *et al.* (2009) : 19,40 et 19,20%, respectivement[150], [275]. Le carvi libanais était le plus riche en huile végétale, sa teneur est

beaucoup plus élevée que les autres variétés. Une valeur similaire a été trouvée par Z1atanov et Ivanov (1995) dans les graines de carvi provenant de la Bulgarie (28,7%)[152]. Cette variété peut être considérée alors comme une riche source en huile vegetale, ce qui devrait augmenter l'intérêt commercial des graines de carvi dans d'autres applications industrielles, permettant ainsi au *C. carvi* de rivaliser les autres espèces des Apiaceae. Ces variations dans le contenu en lipides parmi les variétés pourraient être principalement dues à l'effet des facteurs génétiques ainsi que des conditions environnementales, édaphiques et culturelles[132], [261], [268].

La composition en acides gras des graines de carvi est donnée dans le tableau 15. Neuf acides gras sont identifiés, l'acide pétrosélinique constitue l'acide gras majeur dans les quatres variétés. Sa teneur varie entre 33,17% dans l'huile d'origine syrienne et 37,92% dans la variété française. Les taux d'acide pétrosélinique détectés sont comparables à ceux trouvés précédemment dans les huiles de trois différents écotypes de carvi tunisien (31,53 à 38,36%)[146] et dans l'huile de Pakistan (38,20%)[150]. En revanche, Laribi *et al*.(2013) ont trouvé des teneurs plus faibles dans les huiles originaires de l'Allemand et de l'Egypte (30.88 and 29,46%, respectivement)[132]. Gunstone (1991) et Ngo-Duy *et al.* (2009) ont indiqué que les pourcentages d'acide pétrosélinique dans les graines de carvi étaient de 57,3% et 40,6%, respectivement[275], [276].

L'acide linoléique (C18:2) est le deuxième acide gras principal identifié mais avec des teneurs similaires dans les différents échantillons. Ce taux est supérieur à ceux trouvés antérieurement dans les huiles de carvi tunisien, égyptien, allemand et de Pakistan (28,72, 29,32, 30 et 30,20%, respectivement)[132], [150]. Cependant, Ngo-Duy *et al*. (2009) ont indiqué que la proportion de l'acide linoléique était de 33,9% dans l'huile de carvi[275].

L'acide oléique était également détecté dans les huiles de carvi analysées. Sa proportion était significativement plus élevée dans la variété syrienne que dans les trois autres variétés. Cette teneur est comparable à ceux obtenus dans les graines de carvi allemand et égyptien (21,57 et 21,20 %, respectivement). Par contre, ces teneurs sont inférieurs à ceux trouvés dans le carvi tunisien (27,52%)[132] et du Pakistan (22,70%)[150]. Cependant, la teneur élevée en acide petrosélinique par rapport à l'acide oléique trouvée dans nos résultats est en accord avec les caractéristiques générales de la configuration des acides gras de la famille d'Apiaceae[150].

De plus, d'autres acides sont présents à des niveaux faibles tels que les acides palmitique, stéarique et linolénique. Nos résultats coïncident avec ceux de Ngo-Duy *et al*. (2009) et Laribi *et al.* (2013) qui ont indiqué que ces trois acides gras étaient présents dans de l'huile de graines de carvi à des faibles proportions aussi[132], [275]. En revanche, l'acide myristique n'est pas

détecté dans nos huiles ce qui ne correspond pas avec les études réalisée Ngo-Duy *et al.* (2009) et Laribi *et al.* (2013)[132], [275].

D'autre part, environ 7% des acides gras présents dans nos huiles étaient saturés, 57% étaient monoinsaturés et 35% étaient polyinsaturés. Ce qui montre que les huiles de carvi peuvent être une source précieuse en acides gras insaturés, ce qui révèle des applications potentielles de ces graines dans les industries alimentaires, cosmétiques et autres.

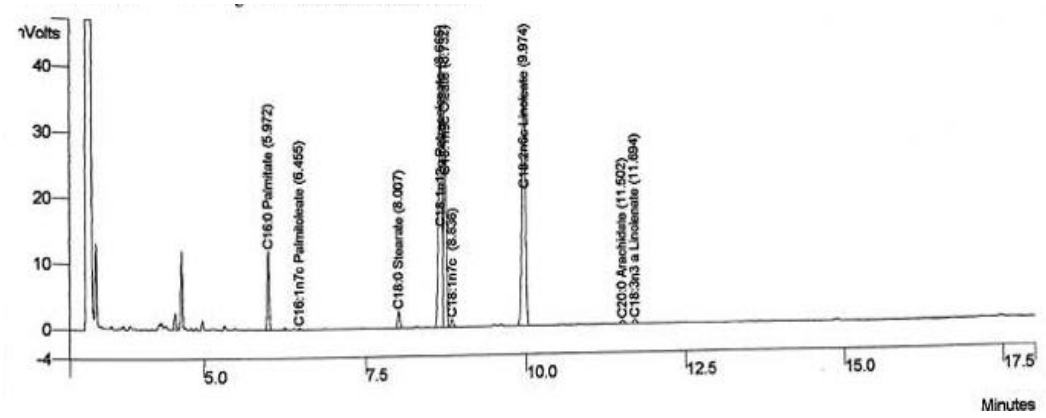


Figure 24 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines du carvi français

1.12.1 Identification et quantification des stérols des graines de carvi de différentes origines

Quatre stérols sont identifiés dans la fraction insaponifiable des huiles de carvi (Tableau 15). Le β-sitostérol est le composant dominant dans les différents échantillons (~51-57% des stérols totaux). Le stigmastérol constitue le second composant principal identifié, sa teneur varie significativement entre les quatre variétés (~30-35% des stérols totaux). Le campetstérol et le Δ^5-avenastérol sont trouvés aussi mais à des faibles teneurs. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kozłowska *et al.* (2016)[277] et par Z1atanov et Ivanov (1995)[152] qui ont trouvé des teneurs similaires en ces composants dans les huiles de carvi provenant du Pologne et de la Bulgarie, respectivement. Cependant, Z1atanov et Ivanov (1995) ont trouvé en plus une faible teneur en Δ^7 –avenastérol. Alors que Kozłowska *et al.* (2016) ont pu détecter la présence des traces de 24-methylène cycloarténol, du Δ^7–avénastérol, du cycloarténol et du sitostanol, ils ont trouvé aussi que la teneur en stérols dans l'huile de carvi varie significativement avec la méthode d'extraction utilisée[277].

Actuellement, les aliments contenant des stérols végétaux sont utilisés comme compléments alimentaires pour le traitement des problèmes hypercholestérolémiques. En effet, une concentration élevée de cholestérol LDL sérique est un facteur de risque majeur de complications cardiovasculaires. Ce risque peut être abaissé par l'alimentation. Les stérols végétaux peuvent diminuer l'incorporation du cholestérol alimentaire et biliaire dans les

micelles comme ils sont liés structurellement au cholestérol. Cela aboutit alors à une réduction de l'absorption du cholestérol[278].

1.13 Contenu nutritif des graines de carvi de différentes origines

En général, la composition nutritive des graines joue un rôle crucial dans la définition des effets bénéfiques et potentiels des semences d'une plante donnée sur la nutrition et la santé humaine. Les contenus en matière minérale, protéines et sucres solubles de différentes variétés des graines de carvi sont présentés dans le tableau 15. Les teneurs en matière minérale varient significativement entre les différentes variétés de carvi étudiées. Ces variétés peuvent être considérées comme de bonnes sources de minéraux. Les graines d'origine algérienne montrent la teneur la plus élevée et celles de la France sont les moins riches. Ces teneurs sont comparables aux résultats révélés par Manca (2013) et par Sultan *et al.* (2014) dans les graines de carvi de l'Italie (7,1%) et de Pakistan (5,68%)[279], [280]. Thippeswamy *et al.* (2014) ont obtenu une teneur plus faible dans les graines indiennes (4,1%)[131].

Les protéines assurent de multiples fonctions dans le corps humain, elles peuvent agir comme des enzymes, des anticorps, elles sont les composants structuraux des tissus, des hormones et des protéines du sang. La fonction principale de protéines alimentaires est de fournir des acides aminés pour la croissance et l'entretien des tissus de l'organisme. Les teneurs en protéines varient considérablement entre les variétés de carvi dans notre étude (Tableau 15) où les graines françaises étaient les plus riches. Nos valeurs sont en accord avec l'étude de Kliemen et Spencer (1982) qui ont trouvé 21,5% de protéines dans les graines de carvi[150]. Sultan *et al*. (2014) ont trouvé également 21,01% de protéines dans le carvi provenant du Pakistan[280]. Une teneur légèrement élevée a été obtenue dans la variété italienne (24,9%)[279]. En revanche, une très faible teneur a été trouvée par Thippeswamy *et al.* (2014) dans le carvi indien (7,6%)[131].

Des faibles contenus en sucres solubles sont détectés dans les différents échantillons de carvi. D'autre part, la teneur en sucres dans la variété algérienne est significativement inférieure à celles trouvées dans les autres variétés. Pourtant, khan *et al.* (2016) et Sultan *et al.* (2014) ont rapporté une très faible teneur en sucres dans les graines de carvi (0,64 et 0,62%, respectivement)[281], [280]. Pradeep *et al.* (1992) ont trouvé que les teneurs en sucres totaux dans les épices varient généralement entre 0,16 et 5,34%, constitués principalement de saccharose[247].

Tableau 15 : Composition chimique, rendement en huile et teneur nutritive exprimés en pourcentage massique de matière sèche (% MS) de graines de *C.carvi* d'origines libanaise, française, algérienne et syrienne

No.	Composés volatiles	IR	TR	%
	Hydrocarbures monoterpéniques			
1	β-Myrcène	991	8,73	0,09
2	*p*-Cymène	1025	10,00	0,08
3	D-Limonène	1028	10,19	19,60
7	Oxyde de limonène	1137	14,69	0,05
22	Limonène-1,2-diol	1338	23,48	0,06
	Monoterpènes oxygénés			
4	*trans*-Mentha-2,8-dién-1-ol	1120	13,93	0,08
5	*cis*-1,2-Epoxy-p-menth-8-ène	1133	14,50	0,04
6	*cis*- Mentha-2,8-dièn-1-ol	1134	15,56	0,07
8	Dihydrocarvéol	1194	17,19	0,33
9	*cis*-Dihydrocarvéol	1196	17,29	0,35
11	*trans*-Dihydrocarvone	1204	17,16	0,06
12	Iso-dihydrocarvéol	1215	18,11	0,19
13	*trans*-Carvéol	1220	18,32	0,26
14	Neoiso-dihydrocarvéol	1230	18,75	030
15	*cis*-Carvéol	1233	18,91	0,18
16	Cuminaldéhyde	1240	19,22	0,12
17	Carvone	1248	19,55	75,08
24	Apiol	1625	34,99	0,12
	Phénylpropanoids			
10	Estragol	1198	17,35	0,35
18	Anéthole	1253	19,77	0,52
20	Oxyde de *trans*-carvone	1278	20,87	0,09
21	*cis*-Anéthole	1285	21,18	1,71
	Autres			
19	Perillaldéhyde	1274	20,67	0,10
23	Oxyde de caryophyllène	1583	33,40	0,07
	Hydrocarbures monoterpèniques		19,88	
	Monoterpènes oxygénés		77,19	
	Phénylpropanoids		2,67	
	Autres		0,17	

	Composants	Carvi Lib	Carvi Fr	Carvi Al	Carvi Syr
Composition en acides gras (%)	Acide palmitique (C16:0)	$4,84^{b}\pm0,08$	$4,70^{b}\pm0,38$	$5,67^{ab}\pm0,29$	$6,07^{a}\pm0,08$
	Acide palmitoléique (C16:1n7)	$0,22^{a}\pm0,02$	$0,15^{a}\pm0,03$	$0,20^{a}\pm0,02$	$0,24^{a}\pm0,02$
	Acide stéarique (C18:0)	$1,85^{ab}\pm0,06$	$1,52^{b}\pm0,05$	$1,73^{ab}\pm0,05$	$1,88^{a}\pm0,14$
	Acide pétrosélinique (C18:1n12)	$37,18^{a}\pm0,29$	$37,92^{a}\pm1,31$	$36,96^{ab}\pm0,65$	$33,17^{b}\pm0,55$
	Acide oléique (C18:1n9)	$19,23^{b}\pm0,29$	$18,97^{b}\pm0,85$	$19,04^{b}\pm0,03$	$21,64^{a}\pm0,65$

	C18:1n7	0,77^{b}±0,02	0,80^{ab}±0,04	0,83^{ab}±0,02	0,99^{a}±0,08
	Acide linoléique (C18:2n6)	35,06^{a}±0,87	35,06^{a}±1,13	34,35^{a}±0,.24	34,71^{a}±0,16
	Acide arachidique (C20:0)	0,32^{bc}±0,01	0,24^{c}±0,02	0.,60^{a}±0,04	0,46^{ab}±0,07
	Acide linolénique (C18:3n3)	0,50^{b}±0,01	0,44^{b}±0,07	0,62^{b}±0.02	0,84^{a}±0,05
	AGMI AGPI AGS	57,40 35,56 7,04	57,84 35,50 6,66	57,03 34,97 8,00	56,04 35,55 8,41
composition stérolique (mg/100g d'huile)	Campestérol	21,34^{a}±2,47	25,42^{a} ±2,06	27,31^{a}±1,31	24,63^{a}±0,82
	Stigmastérol	89,41^{d}±3,90	118,35^{c}±2,96	175,49^{b}±3,90	205,88^{a}±3,93
	β-sitostérol	170,94^{c}±0,35	173,42^{c}±3,6	291,20^{b}±4,21	370,19^{a}±5,78
	Δ^5-avenastérol	18,31^{b}±3,24	22,41^{b}±3,97	26,83^{b}±0,38	39,17^{a}±1,46
	Totale	30,00	339,60	520,83	639,87
Rendement en huile essentielle (%MS)		1,11^{b}±0,02	0,70^{c}±0,02	1,91^{a}±0,02	0,45^{c}±0,01
Matière minérale (% MS)		6,70^{c}±0,03	5,88^{d} ±0,05	7,79^{a}±0,03	7,50^{b} ±0,06
Teneur en Protéine (% MS)		20,71^{b}±0,38	23,43^{a}±0,76	19,27^{c}±0,15	18,39^{c}±0,38
Rendement en huile végétale (% MS)		26,75^{a}±0,32	21,97^{b}±0,09	7,43^{d}±0,22	8,75^{c}±0,32
Sucres solubles (% MS)		3,52^{a} ±0,05	3,76^{a} ±0,14	2,33^{b}±0,21	3,16^{a} ±,15

$^{a-d}$ Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes

1.14 Effet de l'hydrodistillation et de la délipidation sur les graines de carvi

Après l'extraction des huiles essentielles et végétales, les graines de carvi de différentes origines sont investiguées pour leurs contenus en matière minérale, protéines, sucres solubles, ADF et NDF. Les résultats sont affichés au tableau 16. En général, les concentrations de nutriments solubles (minéraux, protéines et sucres) ont montré une diminution ou ont une tendance à diminuer avec l'hydrodistillation. Alors que dans le cas des tourteaux délipidés, des teneurs en nutriments plus élevés sont obtenues après l'extraction des huiles végétales, en particulier dans les variétés d'origines libanaise et française qui ont des teneurs élevées en huile. Cela peut être attribué à la concentration des nutriments suite à l'extraction des huiles végétales.

Les origines des graines de carvi ont affectés considérablement les contenus NDF, ADF des résidus délipidés et hydrodistillés (Tableau 16). D'ailleurs, tous les échantillons analysés sont riches en fibres. Manca (2013) a trouvé des teneurs comparables en ADF et NDF dans le carvi

italien (52,5 et 31,9%, respectivement)[279]. Ainsi, les résidus de carvi n'ayant pas beaucoup de valeur commerciale à l'heure actuelle, peuvent être une source riche en fibres alimentaires utiles et peuvent trouver des applications alimentaires.

Nos résultats sont comparables à ceux de la littérature. Dans les tourteaux hydrodistillés, Ahmad *et al*. (2011) ont trouvé 9,2% de matière minérale et 19,2% de protéines[282] alors que Waller (2014) a trouvé 7,8% de minéraux, 24,9% de protéines et 20% d'ADF[283]. Khalid *et al.* (2005) ont montré que le tourteau de carvi délipidé contient 8,24% de matière minérale et 19,2% de protéines[130].

Tableau 16 : Teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l' NDF dans les tourteaux de graines de carvi distillés et délipidés

	Tourteau hydrodistillé (%)					Tourteau délipidé (%)				
	Matière minérale	**Teneur en protéine**	**Sucres solubles**	**NDF**	**ADF**	**Matière minérale**	**Teneur en protéine**	**Sucres solubles**	**NDF**	**ADF**
Carvi Lib	$6,18^{b}$±0,05	$19,24^{b}$±0,12	$0,22^{a}$±0,02	$43,12^{b}$±0,14	$25,83^{a}$±0,54	$7,14^{b}$±0,17	$24,77^{b}$±0,31	$3,92^{b}$±0,04	$49,22^{b}$±0,92	$29,10^{a}$±0,24
Carvi Fr	$4,48^{c}$±0,09	$21,6^{a}$±0,33	$0,24^{a}$±0,03	$51,40^{a}$±0,75	$21,97^{b}$±0,55	$6,40^{c}$±0,10	$28,69^{a}$±0,36	$4,16^{a}$±0,01	$54,02^{a}$±0,26	$22,79^{b}$±1,11
Carvi Alg	$6,95^{a}$±0,08	$19,07^{b}$±0,07	$0,06^{b}$±0,01	$42,97^{b}$±0,97	$21,97^{b}$±0,89	$7,83^{a}$±0.02	$20,43^{c}$±0,35	$2,36^{d}$±0,03	$44,78^{c}$±0,48	$21,82^{b}$±0,99
Carvi Syr	$6,29^{b}$±0,09	$17,62^{c}$±0,05	$0,11^{b}$±0,01	$45,70^{b}$±0,67	$21,94^{b}$±1,28	$7,57^{a}$±0,04	$19,06^{d}$±0,12	$3,14^{c}$±0,02	$46,56^{c}$±0,58	$20,48^{b}$±0,41

[a-c] Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une colonne sont significativement différentes

1.15 Activités biologiques des sous-produits des graines de carvi

1.15.1 Contenu total en phénols et en flavonoïdes (TPC, TFC)

Compte tenu du fait que les graines de carvi sont une source majeure de polyphénols qui sont responsables de leurs diverses propriétés médicinales. Nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la teneur totale en phénols et en flavonoïdes dans les résidus restants après extraction des huiles essentielles et végétales. Les résultats du tableau 17 indiquent que les extraits des résidus contiennent des quantités appréciables des phénols et des flavonoïdes mais qui diffèrent significativement les uns des autres. Les tourteaux des graines algériennes sont généralement les plus riches, en particulier ceux résiduels de l'extraction de l'huile végétale. Thippeswamy *et al.* (2013) ont trouvé 50,02 mg EAG/g du phénol dans les tourteaux délipidés

des grains de carvi d'origine indien[284], des résultats similaires à ceux obtenus dans les graines libanaises dans notre étude. En effet, la teneur en composés phénoliques et flavonoïdes totaux dépend du type et du solvant d'extraction et d'autres facteurs, tels que le degré de maturation des graines, le climat et la location. Les acides caféique et férulique se sont révélés être les plus abondants parmi les acides phénoliques, et la quercétine était le principal flavonoïde présent dans les tourteaux de carvi indien[131]. Le contenu total en phénols étudié par Shah *et al.* (2015) était de 130 mg EAG/g dans les graines entières de carvi[285]. Cependant, nos résultats montrent que les résidus de carvi constiuent une source potentielle en polyphénols qui devraientt être exploités dans d'autres applications en tant que produits pharmaceutiques et comme aliments fonctionnels.

1.15.2 Capacité antioxydante en équivalent Trolox (TEAC)

L'activité antioxydante des différents résidus est aussi évaluée à l'aide de la méthode DPPH. Comme le montre le tableau 17, tous les échantillons étudiés présentaient une bonne capacité de piégeage des radicaux libres de DPPH. L'eau aromatique a montré des valeurs de DPPH inférieures que les résidus solides extraits à l'éthanol. De plus, les graines algériennes étaient les plus efficaces en tant que piégeurs des radicaux DPPH quel que soit le type de résidu. Cette capacité antioxydante élevée peut être due au contenu relativement élevé des tanins, des flavonoïdes et des terpénoïdes resté dans les tourteaux.

Une bonne corrélation est observée entre le contenu total des phénols et le contenu total des flavonoïdes (R^2=0,88) et l'activité de balayage radicalaire (R^2=0,81) dans les extraits de tous les résidus. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par Kozłowska *et al.* (2016) et par Shah *et al.* (2015) dans les graines de carvi[277], [285]. En fait, c'est bien connu que la présence des polyphénols comme composants bioactifs et leur interaction possible avec d'autres constituants peuvent contribuer à une forte activité de piégeage des radicaux libres.

1.15.3 Concentrations minimales inhibitrice et bactéricide (CMI, CMB)

Comme le montre le tableau 17, les espèces bactériennes, à savoir *S. aureus, E. faecalis, S. epidermidis* et *E. coli* ont montré une activité inhibitrice et bactéricide significative en présence de différents extraits de *C.carvi*. La plus puissante activité est présentée par l'extrait éthanolique de résidu délipidé contre *S.epidermidis* avec un CMI de 0,05 mg / ml. Cependant, tous les extraits utilisés n'ont montré aucune activité anti-bactérienne vis-à-vis de *P.aeruginosa*. Les bactéries à Gram-positif se sont révélées plus sensibles aux extraits de *C.carvi* que les bactéries à Gram-négatif. La résistance des bactéries à Gram-négatif aux substances antibactériennes est liée aux lipopolysaccharides présentes dans leur membrane externe[286]. Ces effets suggèrent

l'utilisation potentielle des tourteaux résiduels du carvi pour le contrôle de certains types de maladies bactériennes. Nos résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature concernant les extraits des graines de carvi. *C.carvi* a démontré une activité antibactérienne contre les agents pathogènes d'origine alimentaire *S.aureus* et *E.coli*[287]. Les bactéries à Gram-positif étaient plus sensibles aux extraits des tourteaux délipidés de carvi[284]. En outre, une faible activité a été obtenue par l'extrait de carvi testé contre les bactéries appartenant au genre *Pseudomonas*[128].

Tableau 17 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) de sous-produits des graines de carvi

		Tourteau Délipidé	Tourteau Hydrodistillé	Eau Aromatique
TPC (mg EAG/g extrait)	Carvi Lib	$54,68^{a}\pm1,43$	$16,63^{c}\pm0,50$	$24,90^{b}\pm0,42$
	Carvi Fr	$43,93^{a}\pm1,70$	$13,47^{c}\pm0,31$	$33,49^{b}\pm0,56$
	Carvi Alg	$105,16^{a}\pm1,54$	$29,52^{c}\pm0,50$	$44,99^{b}\pm0,46$
	Carvi Syr	$34,01^{a}\pm0,14$	$10,29^{c}\pm0,07$	$32,11^{b}\pm0,21$
TFC (mg Ru/g extrait)	Carvi Lib	$23,51^{a}\pm0,60$	$6,37^{c}\pm0,05$	$11,39^{b}\pm0,02$
	Carvi Fr	$18,86^{a}\pm0,27$	$6,98^{c}\pm0,18$	$14,31^{b}\pm0,29$
	Carvi Alg	$40,63^{a}\pm0,69$	$22,94^{b}\pm0,04$	$15,14^{c}\pm0,18$
	Carvi Syr	$16,70^{a}\pm0,58$	$4,68^{c}\pm0,07$	$13,30^{b}\pm0,04$
TEAC (TE µmol/g extrait)	Carvi Lib	$210,49^{a}\pm0,11$	$71,94^{b}\pm0,29$	$53,64^{c}\pm0,05$
	Carvi Fr	$100,67^{a}\pm1,88$	$58,82^{c}\pm1,18$	$66,19^{b}\pm0,98$
	Carvi Alg	$318,26^{a}\pm2,72$	$132,21^{b}\pm1,50$	$80,40^{a}\pm0,41$
	Carvi Syr	$55,97^{a}\pm0,97$	$36,52^{b}\pm0,34$	$54,76^{a}\pm0,17$
	Souche bactérienne / Carvi Fr			
CMI (mg/mL)	*S. aureus*	0,47	0,24	0,16
	E. faecalis	0,23	0,24	0,16
	S. epidermidis	0,05	0,12	0,33
	E. coli	0,47	0,12	0,16
	P. aeruginosa	>0,47	>0,12	>0,33
CMB (mg/mL)	*S. aureus*	0,47	0.24	0,16
	E. faecalis	0,23	0,24	0,16
	S. epidermidis	0,23	>0,48	>0,33
	E. coli	0,47	0,12	0,16
	P. aeruginosa	>0,47	>0,12	>0,33

[a-c] Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes

1.16 Conclusions

En ce qui concerne les rendements en huiles végétales et essentielles des graines de fenouil, cumin et carvi, nous pouvons contracter qu'elles peuvent être toutes considérées comme des classes potentielles d'ATOC. En dépit de la grande variation des teneurs en huiles végétales et essentielles obtenues selon les origines des graines, celles de cumin étaient les plus riches en huiles végétales (jusqu'à 29,10%, cumin français) suivies par les graines de carvi (jusqu'à 26,75%, carvi libanais) et de fenouil (jusqu'à 19,84%, fenouil français). Par contre, les huiles

végétales de fenouil ont montré la teneur la plus élevée en acide pétrosélinique (77,93%, fenouil syrien), suivies par les huiles de cumin et de carvi (jusqu'à 51,60% cumin algérien et 37,92% carvi français). Les stérols identifiés dans les trois espèces d'Apiaceca étaient : le stigmastérol, le β-sitostérol, le campestérol, et le Δ^5-avenastérol, leurs teneurs variaient fortement entre les espèces et les variétés. Concernant les rendements en huiles volatiles, les graines de fenouil et de cumin (jusqu'à 2,74 et 2,88%, respectivement dans les variétés syriennes) étaient les plus riches suivies par les graines de carvi (jusqu'à 1,91%, carvi algérien). L'analyse de la composition EO de l'huile essentielle de fenouil français a révélé la dominance du trans-anéthole (70,72%), le cuminaldéhyde (43,93%) et le carvone (75,08%) étaient les composants majeurs des huiles de cumin et de carvi, respectivement. Nos résultats globaux indiquent une bonne qualité de l'huile de fenouil qui pourrait être utilisée pour les applications alimentaires fonctionnelles ainsi que pour les applications cosmétiques, parfumées et pharmaceutiques.

La composition de l'huile et le contenu nutritif des différentes graines étaient définitivement dépendants de l'origine, les teneurs étaient significativement affectés par la variété et l'origine géographique de chaque espèce. Nos résultats montrent également que les conditions optimales de culture améliorent le contenu nutritif des graines, une teneur élevée en huiles végétales est accompagnée d'une teneur élevée en fibres. La valeur nutritionnelle des tourteaux délipidés était plus importantes que ceux hydrodistillés, notamment dans le cas des teneurs en protéines et en sucres solubles.

L'analyse de l'activité biologique des tourteaux montre que le processus de délipidation des graines n'affecte pas leurs capacités antioxydantes et antibactériennes. Par contre, les bactéries utilisées dans la présente étude étaient moins sensibles aux extraits des tourteaux hydrodistillés, en effet, l'activité antibactérienne des graines est due généralement aux huiles essentielles qui jouent un rôle primordiale dans le mécanisme de défense des graines contre les bactéries pathogènes.

Une comparaison entre les résultats nous conduit à la conclusion que les constituants des graines et des tourteaux de fenouil, de cumin et de carvi peuvent servir de source nutritif ainsi que de médicaments utiles dans la chimiothérapie de certaines infections causées par des bactéries et aussi comme agent antioxydant. Ce travail suggère des applications potentielles pour des utilisations pratiques d'extraits des graines d'Apiaceae et de leurs résidus qui pourraient alors être implantés comme une source renouvelable à faible coût dans diverses zones industrielles.

2. Etude de l'expression de l'huile des graines d'Apiaceae en extrudeur mon-vis

La méthode d'extraction des huiles de graines constitue un facteur crucial influençant non seulement la qualité d'huile obtenue mais aussi les propriétés des tourteaux résiduels. Deux procédés principaux peuvent être employés pour l'extraction de l'huile à partir de graines à l'échelle industrielle : l'extraction par Soxhlet et l'extrusion. L'extraction par Soxhlet est une méthode classique pour l'obtention d'huile végétale. Bien qu'elle donne un rendement en huile plus élevé, mais elle exige l'utilisation d'un solvant organique d'extraction, ce qui pourrait provoquer des effets indésirables sur la qualité des produits obtenus[288]. L'extrusion est actuellement une technique utilisée pour extraire les huiles végétales. En dépit de son faible rendement en huile, elle est avantageuse en ce qui concerne les températures de fonctionnement, la sécurité du procédé et la qualité du produit. Il ne s'agit pas de produits chimiques et cela est préféré par les consommateurs concernés par des aliments naturels et sûrs[289].

Compte tenu de la demande et de la conscience croissante des propriétés fonctionnelles et nutritionnelles des huiles végétales et de l'obtention des résidus qui peuvent être utilisés en outre en tant que coproduits, le présent travail a donc été conçu dans le but d'évaluer et de comparer les propriétés physico-chimiques et la qualité de l'huile des graines d'Apiaceae extraites par deux méthodes différentes, ainsi que la valorisation des tourteaux résiduels (Figure 25).

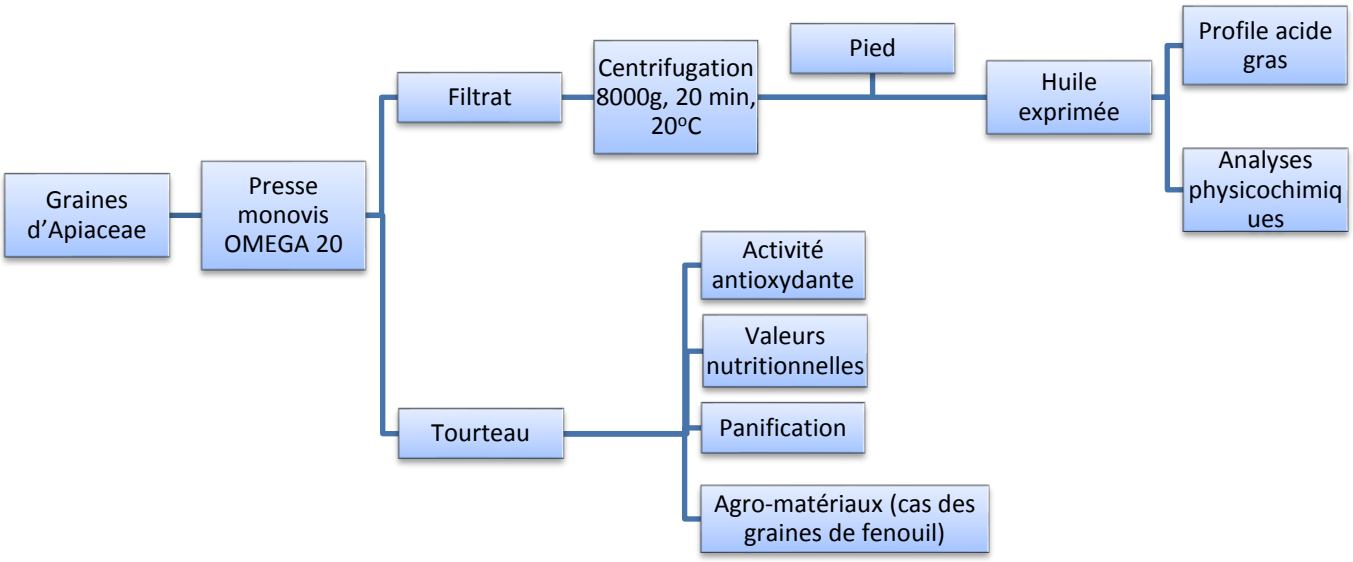


Figure 25 : Schéma représentant les principales étapes de l'expression et d'analyses des extraits des graines obtenus par extrusion mono-vis

Tout d'abord, nous avons envisagé d'évaluer l'influence des conditions de fractionnement sur le rendement d'huile par l'utilisation de l'extrudeur. Nous nous sommes concentrés dans cette partie sur les graines de fenouil d'origine française. Les deux conditions d'extrusion mono-vis étudiées sont le diamètre de la buse et la distance entre la tête de vis et la buse. Pour chaque diamètre de buse (5 et 8 mm), les expériences sont effectuées à partir d'une distance entre la tête de vis et la buse de 1 et 2 mm. Des particules solides, appelées «pied», sont générés dans la zone de pressage suite au cisaillement mécanique. Ce sont des particules fines mélangées dans le filtrat ayant une dimension plus petite que le diamètre des tamis filtrants (c'est-à-dire 2 mm). Une étape de centrifugation doit être effectuée pour les éliminer de l'huile pressée. Ainsi, le contenu de l'huile et la masse du pied est déterminé (Figure 25). La teneur en huile (T_L) et la teneur en pied (T_P) dans le filtrat sont exprimées par rapport à la masse totale du filtrat. La teneur en huile résiduelle du tourteau (T_{TS}) est déterminée par extraction Soxhlet en utilisant le cyclohexane comme solvant d'extraction.

Les rendements en huile des différents essais sont calculés à partir des équations suivantes:

- Le rendement en huile (R_G) calculé par rapport aux graines sèches introduites :

$$R_G\,(\%) = 100\ (m_F \times T_L) / m_S$$

Où m_F est la masse du filtrat (g), T_L est la teneur en huile dans le filtrat (%) et m_S est la masse de graines sèches introduites (g).

- Le rendement en huile (R_L) par rapport à l'huile introduite :

$$R_L\,(\%) = 100\ (m_F \times T_L) / (m_S \times T_{TS})$$

Où T_{TS} est la teneur en huile des graines (% de matière sèche).

2.1.Effet du diamètre de la buse et de la distance tête de vis/buse sur le rendement en huile (Cas des graines de fenouil)

Tableau 18 : Résultats expérimentaux de l'expression de l'huile des graines de fenouil par la presse monovis OMEGA 20

N° de manipulation	1	2	3	4
Conditions opératoires				
Diamètre de la buse (mm)	5	5	8	8
Distance buse/vis (cm)	1	2	1	2
T°C initiale	26	24	25	26
T°C finale	58	61	65	63
Masse des graines (g)	200	200	200	200
Filtrat				
Masse (g)	17,3	18,15	26,96	29,60
T_L (%)	70,69	78,89	73,62	73,33
T_P (%)	29,31	21,11	26,37	26,67
T_{TS}(%)	15,04	14,60	13,20	11,64
Rendement en huile (%)				
R_G	6,69	7,83	10,85	11,88
R_L	33,75	39,52	54,78	59,92

T_L : teneur en huile exprimée du filtrat, T_F : teneur en pied du filtrat, T_{TS} : teneur résiduelle en huile de tourteau, R_G : rendement en huile calculé par rapport à la graine, R_L : rendement en huile calculé par rapport à l'huile que la graine contient.

Différents paramètres d'extraction sont appliqués sur les graines de fenouil dans le but d'obtenir le rendement d'huile le plus élevé (Tableau 18). Les semences de fenouil sont fournies par GSN Semences Company (Le Houga, France). La teneur en eau des graines de fenouil est de 8,70±0,08% (NF V 03-903). La teneur en huile déterminée par extraction par Soxhlet en utilisant le cyclohexane comme solvant est de 19,84±0,27%.

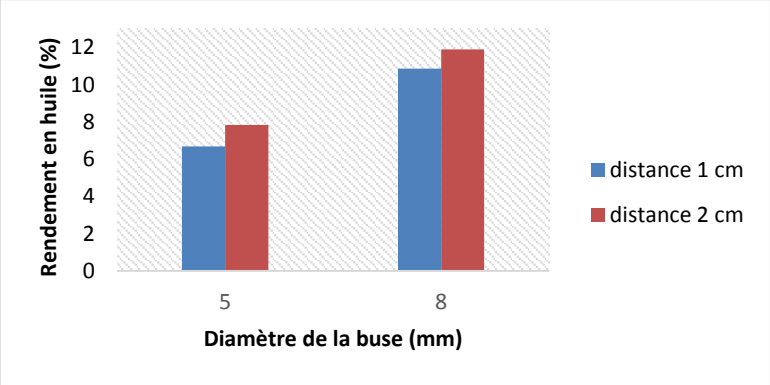


Figure 26 : Variation du rendement en huile R_G (%) des graines de fenouil en fonction du diamètre de la buse et de la distance tête de vis/buse de la presse monovis OMEGA 20

Les résultats obtenus à partir des différentes conditions de pressage sont présentés dans le tableau 18 et les rendements d'huile obtenus (R_G) sont présentés sur la figure 26. Les résultats

montrent que les différentes conditions opératoires utilisées ont un effet important sur l'extraction de l'huile à partir des graines de fenouil. Le rendement en huile le plus élevé est obtenu à la combinaison de la buse de 8 mm de diamètre et de la distance vis/buse de 2 cm, soit environ 11,88%. Le rendement en huile le plus bas enregistré est d'environ 6,69%, il correspond à la combinaison du diamètre de la buse de 5 mm et de la distance vis/buse de 1 cm. Le rendement en huile était relatif à l'augmentation de la distance tête de vis/buse ainsi qu'à l'augmentation de la distance entre la vis et la buse (Figure 26). L'augmentation de la distance de vis/buse peut ajouter de la pression aux graines en augmentant la période de temps des semences dans la presse et ainsi prolongeant le processus de pressage et favorisant la collision les graines. Cette affirmation a été soutenue par Sriti *et al.* (2011) dans le cas des graines de coriandre[290]. En outre, Singh et Bargale (2000) ont montré que la compression des graines oléagineuses entre la buse et la vis sous haute pression peut aider à briser ou craquer la paroi cellulaire des graines, ce qui entraîne ainsi l'augmentation du pourcentage de rendement en huile[291]. D'autre part, le diamètre de la buse est également lié au processus de pressage, l'augmentation du diamètre se traduit par une augmentation de rendement en huile. Cette condition pourrait entraîner le débit d'huile à couler facilement avec moins de particules fines dans le filtrat. Adeeko et Ajibola (1990) ont indiqué que plusieurs facteurs peuvent influencer le rendement en huile durant le pressage mécanique tel que la taille des particules, le prétraitement, la pression appliquée et la durée de pressage[292]. En plus, Harmanto *et al.* (2009) ont constaté que le rendement le plus élevé en huile de graines de Jatropha est à une vitesse de rotation de 45 tr/min et un diamètre de buse de 6 mm en utilisant une presse à vis[293]. Edi Soetaredjo *et al.* (2008) ont montré que l'augmentation de la température de chauffage durant le prétraitement des graines de Neem diminuerait le rendement en huile[294].

En résumé, l'étude a révélé que les conditions opératoires peuvent jouer un rôle important pour influencer le rendement en huile dans la presse monovis et les conditions optimales qui ont donné le rendement le plus élevé (essai 4 : R_G=11,88% et R_L=59,92%) ont été obtenues à partir de la configuration permettant une pression plus forte.

2.2.1. Comparaison entre l'extrusion par la presse monovis et l'extraction par Soxhlet des graines d'Apiaceae

2.2.1.1.Comparaison du rendement en huile

D'après les résultats cités précédemment, le rendement le plus élevé en huile a été obtenu à partir de la configuration suivante: distance vis/buse de 2 mm et diamètre de buse de 8 mm. Cette configuration d'optimisation est la meilleure à appliquer pour l'extraction d'huile végétale, conduisant ainsi à la meilleure efficacité d'extraction d'huile. Par conséquent, nous avons limité

l'étude de différentes graines d'Apiaceae sur cette configuration. Les semences de cumin et de carvi français ont été obtenues du marché local. Six essais ont été réalisés, c'est-à-dire trois répétitions de chaque espèce.

La teneur en eau (NF V 03-903) est de 8,62% pour les graines de cumin et de 7,90% pour les graines de carvi. La teneur en huile est déterminée par extraction par Soxhlet en utilisant le cyclohexane comme solvant est de 29,10% dans les graines de cumin et de 21,94% dans les graines de carvi. Les rendements en huile obtenues suite à l'extraction monovis OMEGA 20 sont illustrés au tableau 19.

Tableau 19 : Résultats expérimentaux de l'expression de l'huile des graines d'Apiaceae par la presse monovis OMEGA 20

	Graines de fenouil	Graines de Cumin	Graines de carvi
Conditions opératoires			
Diamètre de la buse (mm)	8	8	8
Distance buse/vis (cm)	2	2	2
T°C initiale	26	26	24
T°C finale	63	58	61
Masse des graines (g)	200	200	200
Filtrat			
Masse (g)	29,60	35,00	27,20
T_L (%)	73,33	69,96	76,42
T_P (%)	26,67	30,04	23,58
T_{TS}(%)	11,64	17,29	12,07
Rendement en huile (%)			
R_G	11,88	13,40	11,28
R_L	59,92	46,08	51,43

T_L : teneur en huile exprimée du filtrat, T_F : teneur en pied du filtrat, T_{TS} : teneur résiduelle en huile de tourteau, R_G : rendement en huile calculé par rapport à la graine, R_L : rendement en huile calculé par rapport à l'huile que la graine contient.

Comme il était prévu, les rendements en huile R_G sont inférieures au rendement obtenu par Soxhlet (Figure 27). Ces résultats sont comparables avec des études antérieures dans le cas des graines de coriandre[290] et les graines de lin[295]. Les rendements R_L sont en ligne avec ceux obtenus précédemment dans le cas de fenouil. En revanche, ces résultats R_L sont inférieurs à ceux trouvés par Sriti *et al.* (2011) qui ont obtenu un rendement R_L de 63,27% avec les mêmes conditions opératoires (distance vis/buse=2cm et diamètre de buse=8mm) dans le cas des graines de coriandre[290]. De tels faibles rendements peuvent être dus à la faible efficacité de la pression mécanique. Cependant, Isobe *et al.* (1992) ont pu extraire jusqu'à 70% d'huile en utilisant la même presse monovis avec une buse de 9mm de diamètre[296]. Le rendement le plus élevé en huile dans l'extraction par Soxhlet qui atteint 99,99% peut être dû à l'extraction de lipides neutres avec quelques pourcentages de lipides polaires[297].

En effet, les différents types de graines ont des propriétés différentes qui les rendent aptes à certaines conditions de paramètres physiques de la presse à vis pour produire un rendement optimal en huile. Non seulement cela, l'arbre de la vis possède également ses propres propriétés qui le rendent apte à être utilisé pour certains types de graines (graines molles ou graines dures) afin de produire un pourcentage optimal de rendement en huile. Par conséquent, on peut dire ici que ces graines d'Apiaceae possèdent également leurs propres propriétés (en terme de teneur en humidité, types de graines, qu'elles soient molles ou dures, etc.). Ces propriétés produiront des effets différents sur le rendement en huile.

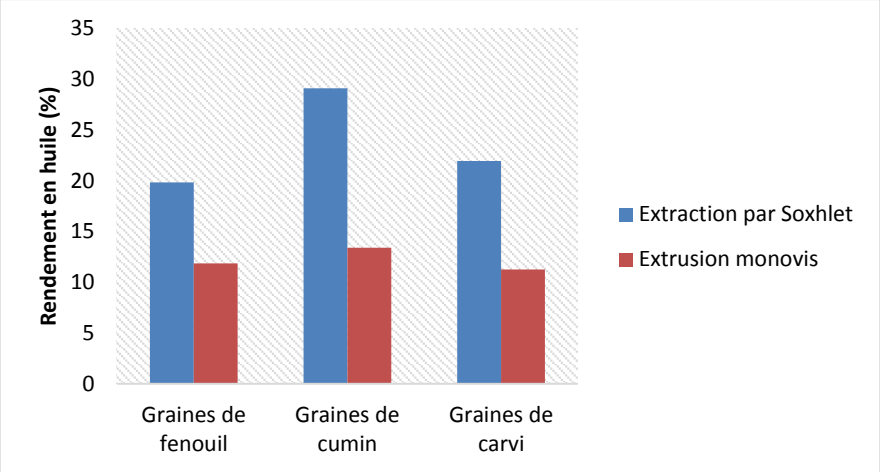


Figure 27 : Variation du rendement en huile végétale (%) des graines d'Apiaceae en fonction de la méthode d'extraction

Tableau 20 : Comparaison entre la composition en acides gras et les propriétés chimiques des huiles des graines d'Apiaceae obtenues par extraction par Soxhlet et par la presse monovis

	Graines de fenouil		Graines de cumin		Graines de carvi	
	Soxhlet	**Monovis**	**Soxhlet**	**Monovis**	**Soxhlet**	**Monovis**
Profile acides gras (%)						
Acide palmitique (C16:0)	5,34^{a} ±0,03	4,95^{b} ±0,08	3,80^{a}±0,12	3,88^{a}±0,15	5,07^{a}±0,19	4,70^{a}±0,38
Acide palmitoléique (C16:1n7)	-	-	0,27^{a}±0,01	0,31^{a}±0,02	0,15^{a}±0,03	0,17^{a}±0,02
Acide stéarique (C18:0)	1,17^{a}±0,02	1,34^{a} ±0,01	-	-	1,52±0,03	-
Acide pétrosélinique (C18:1n12)	74,77^{a} ±0,39	75,93^{a} ±0,43	51,23^{a} ±0,90	51,45^{a} ±0,94	37,92^{a} ±1,13	36,88^{a} ±0,50
Acide oléique (C18:1n9)	4,74±0,04^{a}	4,81^{a} ±0,03	12,01^{a} ±0,17	11,20±0,49^{a}	19,97^{a} ±0,85	23,47±1,40^{a}
C18:1n7	0,48±0,03^{a}	0,46^{a} ±0,03	2,05^{a} ±0,14	01,48±0,18^{a}	0,80 ±0,04	-

Acide linoléique (C18:2n6)	12,76±0,03[a]	12,09[a] ±0,22	30,47[a] ±0,52	31,40±0,67[a]	33,88[a] ±1,13	34,63±0,82[a]
Acide arachidique (C20:0)	0,34±0.01[a]	0,18[a] ±0,06	0,17[a] ±0,02	0,10±0,02[a]	0,24[a] ±0,02	0,29±0,02[a]
Acide linolénique (C18:3n3)	0,39±0,02[b]	0,24[a] ±0,05	-	0,15±0,02	0,44[a]±0,07	0,49[a]±0,02
AGMI	79,99	81,20	65,56	64,44	58,84	60,52
AGPI	13,15	12,33	30,47	31,55	34,32	35,12
AGS	6.85	6,47	3,97	3,98	6,83	4,36
Profile glycéridique (%)						
Acides gras libres	5,92[a]±0,27	4,47[a]±0,55	4,20[a]±0,04	2,01[b]±0,01	5,08[a]±0,17	3,64[b]±0,09
Monoglycérides	0,16[b]±0,02	0,45[a]±0,02	0,16[a]±0,02	0,24[a]±0,04	0,20[a]±0,04	0,35[a]±0,08
Diglycérides	0,14[a]±0,05	0,28[a]±0,09	1,20[b]±0,05	1,45[a]±0,02	2,49[a]±0,38	2,33[a]±0,29
Triglycérides	93,78[a]±0,77	94,80[a]±0,65	94,43[b]±0,15	96,20[a]±0,05	92,23[a]±0,46	93,68[a]±0,61
Indice d'iode (g/100g d'huile)	97,71[a]±1,01	98,81[a]±1,78	101,19[a]±2,13	101,85[a]±2,36	99,45[a]±1,87	102,07[a]±3,03

[a-b] Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes pour chaque espèce

2.2.1.2.Comparaison des profils acides gras

La composition chimique des acides gras dans les huiles extraites par Soxhlet et par l'extrudeur monovis est présentée dans le tableau 20. Il y a 9 acides gras identifiés par GC-MS dans les différentes huiles d'Apiaceae : l'acide palmitique (C16:0), l'acide palmitoléique (C16:1n7), l'acide stéarique (C18:0), l'acide pétrosélinique (C18:1n12), l'acide oléique C18:1n9), le C18:1n7 l'acide linoléique (C18:3n3), l'acide arachidique (C20:0) et l'acide linolénique (C18:3n3). Aucune différence significative n'a été observée entre les compositions d'acides gras de nos huiles extraites par Soxhlet et par monovis dans les différentes espèces étudiées (Tableau 20). L'acide pétrosélinique est le composant majeur dans les huiles des différents espèces, il est toujours présent avec des proportions élevées quel que soit la méthode d'extraction utilisée. Il atteint 75% dans l'huile de fenouil, 51% dans l'huile de cumin et 37% dans l'huile de carvi. L'acide linoléique constitue le second acide gras puis l'acide oléique. Les autres acides gras sont faiblement représentés. Cependant, l'acide stéarique et le C18:1n7 sont détectés dans l'huile de carvi à des faibles proportions. En revanche, ils sont absents dans la même huile obtenus par monovis. En outre, les teneurs en acide gras insaturés (AGI) étaient toujours élevées (> 90%). Un rapport élevé en acides gras insaturés est indispensable pour la santé, il réduit le risque de développer maladies cardiaques. Il s'agit notamment des effets sur les concentrations en lipides sanguins, la pression artérielle, la réponse inflammatoire, l'arythmie, la fonction endothéliale, ainsi que de nombreux autres effets[298]. Généralement, ces résultats permettent de déduire que les méthodes d'extractions utilisées dans la présente étude n'affectent pas la

composition en acides gras. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Sriti *et al.* (2011)[290] et par Pradhan e*t al.* (2010)[295].

2.2.1.3.Comparaison des propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des huiles extraites en utilisant le Soxhlet et le monovis ont été étudiés dans ce travail (Tableau 20). L'indice d'iode et le taux d'acide gras libres sont les indicateurs couramment utilisés pour contrôler la qualité des huiles végétales.

L'indice d'iode est une mesure du degré d'insaturation qui constitue une caractéristique d'identité des huiles de graines, ce qui en fait une excellente matière première dans différents applications alimentaires et industrielles. Elle est utilisée pour quantifier la quantité de doubles liaisons présentes dans l'huile ce qui reflète la sensibilité de l'huile à l'oxydation. Il a été rapporté que plus la valeur de l'iode est basse, moins le nombre de liaisons insaturées est faible; donc moins la susceptibilité de cette huile à la rancidité[299].

Dans la présente étude, les valeurs d'indice d'idode des huiles extraites par Soxhlet et par presse monovis ne présentent pas une différence significative liée à la méthode d'extraction des huiles (~98 g/100g d'huile de fenouil, ~101 g/100g d'huile de carvi et entre 99 et 102 g/100g d'huile de carvi). Ces résultats sont comparables avec ceux cités dans la littérature dans le cas d'huiles de fenouil et de cumin, Malhotra (2012) a trouvé que l'indice d'iode de l'huile fenouil est de 99g/100g[300]. Shahnaz *et al.* (2004) ont montré que l'huile de cumin contient 101,63 g de I_2/100g[113]. En revanche, les indices d'iode de l'huile de carvi trouvées précédemment sont plus élevées que celles trouvées dans notre étude (125 et 135 g/100g selon Khalid *et al.* (2005) et Kleiman et Spencer (1982), respectivement)[130][75]. Les indices d'iodes ne sont pas alors affectés par les méthodes d'extraction, ce qui n'est pas surprenant car les méthodes appliquées n'ont pas affecté les compositions en acides gras insaturés.

D'autre part, la détermination du taux d'acides gras libres (AGL) est particulièrement importante vu que ce taux peut modifier les propriétés organoleptiques ou physico-chimiques de l'huile. C'est une variable importante en considérant la qualité de l'huile, plus le taux d'acides gras libre est faible, meilleure est la qualité de l'huile. Le taux d'AGL est également un indicateur de la comestibilité des huiles ainsi que leur aptitude à l'utilisation industrielle[301]–[303]. Les valeurs sont présentées dans le tableau 20. Dans le cas de l'huile de fenouil, Shams *et al.* (2015) ont trouvé des taux d'AGL beaucoup plus élevés (17,56-21,40%)[304] que ceux obtenus dans la présente étude (4,47-5,92%). Concernant l'huile de cumin, ce taux étudié par Shahnaz *et al.* (2004) et Hemavathy et Prabhakar (1988) était plus

faible (0,14 et 1,9%, respectivement) [113] que les taux illustrés au tableau 20 (2,01-4,20%). Alors que le taux d'AGL indiqué par Khalid *et al.* (2005) [130] dans l'huile de carvi (2,96%) est proche des valeurs trouvées dans notre étude (3,64-5,08%). Cependant, les teneurs en AGL dans les huiles des graines d'Apiaceae dans la présente étude étaient plus élevés dans les huiles extraites par Soxhlet que dans celles obtenues par monovis. Ceci peut être attribué au fait que l'extraction par solvant favorise plus des réactions d'hydrolyse enzymatique de triacyglycérides, ce qui donne lieu à des valeurs d'AGL plus élevés. Les valeurs inferieurs d'AGL ont démontré que les huiles extraites avec la méthode d'extrusion monovis présentaient une stabilité supérieure à celles obtenues par extraction Soxhlet.

2.2.1.4.Influence de l'extrusion mono-vis sur le rendement en huiles essentielles

Les rendements en huile essentielle des tourteaux résiduels de l'extrusion sont illustrés dans la figure 28. Les résultats ont montré que le rendement en huile essentielle des tourteaux diminue significativement d'environ quatre fois dans tous les échantillons. Des résultats similaires ont été obtenus par Sriti *et al.* (2014) dans le cas de l'extrusion de graines de coriandre [305]. Cette perte d'huile essentielle peut être soumise à la pression et à la haute température appliquée sur le matériel végétale lors du processus d'extrusion. Il a été démontré que l'application de fortes pressions contribue à la rupture des cellules végétales et à la libération de l'huile essentielle. En outre, la température élevée a entraîné la perte d'huiles essentielles en raison de la nature volatile de la majorité de leurs composants [306].

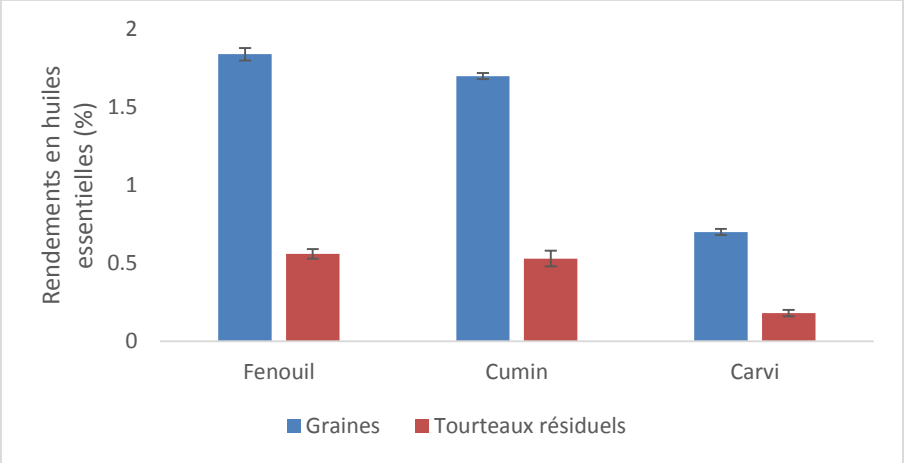


Figure 28 : Comparaison entre les rendements en huiles essentielles dans les graines et les tourteaux résiduels de l'extrusion mono-vis des graines de fenouil, cumin et carvi.

2.2.2. Effet du procédé d'extraction sur l'activité antioxydante des tourteaux

La figure 29 résume les résultats de la détermination des TEAC et des contenus en phénols et en flavonoïdes des différents extraits des tourteaux éthanoliques. Les valeurs TEAC ainsi que

les teneurs phénoliques et flavonoïdes totales varient entre les résidus de différentes méthodes d'extraction. Les valeurs les plus élevées sont obtenus des tourteaux résiduels de l'extrusion monovis des graines d'Apiaceae. Plusieurs études antérieures ont montré le potentiel antioxydant et la richesse des tourteaux issus de la pression mécanique des graines en composés phénoliques et en flavonoïdes comme dans le cas des graines de raisin [307] et de coriandre [305]. En effet, ces résultats peuvent être attribués au fait que les résidus après extraction au solvant ont été épuisés des huiles essentielles et de certains composés bioactifs. Alors que les tourteaux résultant du processus d'extrusion n'ont subi aucune procédure d'extraction avec des solvants organiques forts. Ces tourteaux sont partiellement délipidés et n'ont pas perdu tous leurs contenus en huiles essentielles, ce qui a mené à leurs activités antioxydantes supérieures.

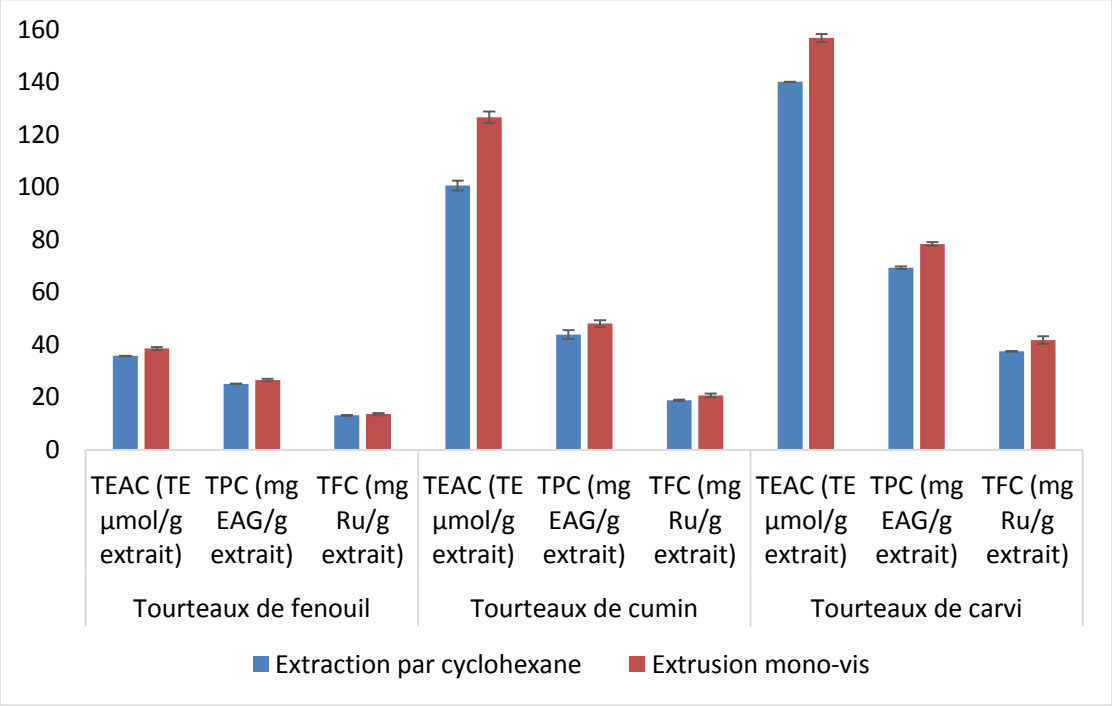


Figure 29 : Comparaison entre TEAC, TPC et TFC des tourteaux résiduels des graines de fenouil, cumin et carvi délipidés par solvant (cyclohexane) et par extrusion mono-vis.

2.2.3. Effet du procédé d'extraction sur la composition chimique des tourteaux

Le tableau 21 présente la composition chimique approximative des tourteaux d'Apiaceae obtenus après extraction au solvant et extrusion monovis. Généralement, les échantillons résiduels provenant de l'extraction par solvant sont plus riches en protéines. L'augmentation de la teneur en protéines correspond à la diminution de la teneur en lipides dans ces échantillons. Les matières minérales et les sucres solubles ont montré également une tendance à augmenter dans les tourteaux d'extraction par solvant dans toutes les espèces étudiées. Ceci est

principalement dû à l'élimination totale de l'huile de ces échantillons. Les modifications des teneurs en protéine sont parallèles à celles du contenu en matières minérales et en sucres des échantillons. Les changements dans la composition immédiate des échantillons d'Apiaceae étaient semblables à ceux observés lors du traitement des échantillons de sésame et de lin [308], [309]. En outre, les tourteaux totalement délipidés avaient des niveaux significativement plus élevés de NDF et d'ADF que les tourteaux de mono-vis. Cela peut être attribué à la concentration de composants fibreux due à l'extraction totale des lipides. Conformément à nos résultats, Mustafa *et al.* (1999) et Xiao et Zhang (2014) ont constaté que les tourteaux totalement délipidés de jatropha et de canola sont plus riches en NDF et ADF que ceux qui sont partiellement délipidés, respectivement [310], [311].

Tableau 21 : Comparaison entre les teneurs moyennes en matière minérale, protéine et sucres solubles exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l'NDF dans les tourteaux de graines de fenouil, cumin et carvi délipidés par solvant et par mono-vis

	Matière minérale	Teneurs en protéines	Sucres solubles	NDF	ADF
Tourteaux de fenouil (extraction par cyclohexane)	$7,94^{a}\pm0,11$	$30,35^{a}\pm1,02$	$4,83^{a}\pm0,10$	$51,03^{a}\pm2,76$	$31,77^{a}\pm1,68$
Tourteaux de fenouil (extrusion mono-vis)	$7,40^{a}\pm0,25$	$26,71^{a}\pm0,65$	$4,12^{b}\pm0,18$	$42,15^{a}\pm1,23$	$29,29^{a}\pm1,86$
Tourteaux de cumin (extraction par cyclohexane)	$5,91^{a}\pm0,06$	$26,67^{a}\pm0,48$	$9,53^{a}\pm0,21$	$42,13^{a}\pm0,78$	$13,23^{a}\pm0,81$
Tourteaux de fenouil (extrusion mono-vis)	$5,42^{b}\pm0,07$	$24,81^{a}\pm0,41$	$9,02^{a}\pm0,08$	$36,40^{b}\pm1,58$	$10,62^{a}\pm0,50$
Tourteaux de carvi (extraction par cyclohexane)	$6,40^{a}\pm0,10$	$28,69^{a}\pm0,36$	$4,16^{a}\pm0,01$	$54,03^{a}\pm0,26$	$22,79^{a}\pm1,11$
Tourteaux de carvi (extrusion mono-vis)	$6,12^{a}\pm0,07$	$25,43^{b}\pm0,76$	$3,94^{b}\pm0,06$	$43,99^{b}\pm2,42$	$18,57^{b}\pm0,14$

* $^{a-b}$ Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une colonne sont significativement différentes pour chaque espèce

2.2.4. Conclusions

Pour l'extraction de l'huile végétale de fenouil à l'aide de la technologie d'extrusion mono-vis, le rendement de l'extraction d'huile dépend des conditions de fonctionnement suivantes: le diamètre de la buse et la distance buse-vis. L'augmentation du diamètre de la buse conduit à une augmentation du rendement en huile et un rendement maximal en extraction d'huile (59,92%) a été obtenu à partir des conditions d'extrusion permettant la pression de matériau et

l'expression d'huile les plus fortes, c'est-à-dire une distance vis/buse de 2 mm et un diamètre de buse de 8 mm.

D'autre part, les rendements en huiles de fenouil, cumin et carvi obtenus par la presse mon-vis étaient inférieurs à ceux obtenus par extraction au solvant. Pourtant, la composition des acides gras des huiles obtenues n'était pas affectée par la méthode d'extraction utilisée. Les huiles obtenues se caractérisent par l'abondance des AGMI, dans lesquelles l'acide petrosélinique est le principal composé. Les tourteaux résiduels de presse des graines d'Apiceae peuvent être utilisés comme sources d'huile essentielle, composés nutritifs et antioxydants naturels. En effet, tous les tourteaux de presse produits ont révélé une activité antioxydante prometteuse, en particulier ceux résiduels des graines de carvi. Ceci est lié au contenu en phénols et flavonoïdes plus élevé de leurs extraits éthanoliques.

Ces tourteaux constituent également une farine aromatisée qui peut être exploité sous forme de fortifiant dans les formules de pain en tant que source de fibres, protéines et molécules bioactives.

De plus, les protéines et les fibres trouvées dans ces tourteaux agissent comme des liants naturels et des charges renforçantes. Ces tourteaux sont considérés alors comme des composites naturels qui peuvent être transformés en panneaux de fibres renouvelables et biodégradables par la technique de thermopression.

3. Applications potentielles des huiles et des tourteaux des graines de fenouil

Diverses huiles végétales peuvent être appliquées pour l'hydratation, la protection et la guérison des problèmes de peau. En plus de ses avantages nutritionnels, l'huile de fenouil a plusieurs effets positifs sur la peau en raison de sa richesse en AGMI et en particulier l'acide pétrosélinique qui peut résoudre certains problèmes de peau, tels que la sécheresse[312]. Avec la tendance récente vers des substances respectueuses de l'environnement et plus d'options biodégradables et dans une approche de bio-raffinage en termes de valorisation des huiles essentielles et végétales des graines de fenouil dans des applications non alimentaires, l'applications de ces huiles dans les formulations de crèmes hydratantes semble être une option prometteuse. En fait, les huiles issues des graines oléagineuses sont facilement biodégradables et compatibles avec les lipides cutanés et, par conséquent, leur utilisation dans des formules de crème pourrait réduire l'utilisation des huiles synthétiques comme l'huile de paraffine [313]. Par conséquent, l'effet de l'addition des huiles de fenouil aux formules des crèmes hydratantes est investiguée dans la présente étude (Tableau 22).

3.1.1. Propriétés rhéologiques des crèmes hydratantes enrichies en huile de fenouil

Comme on peut le voir dans les résultats du tableau 23, les formulations B et C, qui contiennent des huiles végétales (HV) et essentielles (HE) à partir de graines de fenouil, étaient moins viscoélastiques que la formulation A (crème témoin). Les valeurs du module de stockage (G') indiquent une grande différence d'élasticité entre la crème avec des huiles ajoutées et la crème témoin (Tableau 23). La structure la plus élastique peut être vue à partir des plus grandes valeurs G' dans le test de balayage par oscillation, la crème avec l'HV du fenouil était la moins élastique, suivie de crème contenant l'HV et l'HE alors que la plus élastique était la crème contrôle. Le comportement moins élastique des formulations contenant des huiles de fenouil par rapport à la crème contrôle est également supporté par les valeurs des tangentes de perte (tan δ). Cependant, tan δ est la ration du module de perte (G") et du module de stockage (G'). Plus la tangente de perte est élevée, moins le matériel est élastique; dans la présente étude la tan δ obtenue de la crème témoin était plus élevée que les formulations B et C. En outre, les valeurs de tan δ peuvent être utilisées pour la classification des crèmes: les valeurs de tan $\sigma < 1$ indiquent un comportement élastique tandis que les valeurs de tan $\delta > 1$ signifient un comportement visqueux. Ainsi, en fonction de nos valeurs de tan δ, toutes nos formulations de crème peuvent être classées comme élastiques. D'autre part, G' (module de stockage) décrit le comportement élastique d'un échantillon et G" (module de perte) représente la partie visqueuse. Dans la présente étude, G' est au-dessus de G" dans la gamme linéaire-viscoélastique dans toutes les formulations (gamme LVE, Figure 30a), ce qui indique également un comportement élastique. Ainsi, la propriété 'solid-like' (élastique) domine la propriété 'liquid-like' (visqueuse) dans nos formulations. Cela signifie que tous nos échantillons affichent des propriétés solides en mémoire, ce qui indique que l'échantillon ne commencera à couler que s'il est influencé par des effets supplémentaires des forces extérieures et donc une bonne stabilité du produit [314].

La structure de la crème est un paramètre clé pour déterminer son comportement lors de l'application sur la peau. Dans la présente étude, l'ajout d'huile de fenouil n'a pas d'effet significatif sur la structure de la crème. Toutes nos formulations ont montré un comportement pseudo-élastique également connu sous le nom de comportement rhéofluidifiant, car la viscosité a diminué avec l'augmentation du gradient de cisaillement. Ce comportement est typique de nombreux systèmes commerciaux car il améliore la propagation et la pénétration du produit sur la peau dans les préparations topiques [315] (Figure 30b). D'autre part, les courbes de régression de toutes nos formulations montrent que leur fluidité est restaurée peu de temps après l'élimination du stress par cisaillement, ce comportement thixotropique indique que toutes

les formulations peuvent présenter un étalement acceptable pendant l'application de la peau [316] (Figure 30c).

3.1.2. Indice de peroxyde des crèmes hydratantes enrichies en huile de fenouil

L'indice de peroxyde est un des paramètres les plus couramment utilisés pour caractériser le rancissement oxydatif. Il est une mesure de la concentration de peroxydes et hydroperoxydes formés dans les étapes initiales de l'oxydation des lipides [317]. Un produit avec une valeur de peroxyde comprise entre 1 et 5 méq / kg est classé à faible état d'oxydation, une valeur entre 5 et 10 méq / kg décrit un produit à une oxydation modérée et celle supérieure à 10 méq / kg montre un état élevé d'oxydation. Néanmoins, le nombre de peroxydes existant dans un produit révèle son état d'oxydation et donc sa tendance à devenir rance. Les acides gras insaturés réagissent facilement avec de l'oxygène pour former des peroxydes. Comme l'huile végétale de fenouil est considérée comme une source riche en acides gras insaturés, il est crucial alors de déterminer l'indice de peroxyde de nos échantillons après son addition aux formulations. La formulation A (sans huile ajoutée) a été utilisée comme contrôle dans les calculs.

Les indices de peroxyde obtenues dans le tableau 23 sont relativement inférieures aux limites maximales, révélant une formulation hautement stable contre l'oxydation [318]. La valeur de peroxyde de la formulation C est significativement inférieure à celle de la formulation B, cette diminution de la valeur du peroxyde était attendue comme l'huile essentielle de fenouil est riche en antioxydants qui peuvent réagir avec des radicaux et ainsi prévenir la formation des peroxydes [319].

3.1.3. Profil sensoriel des crèmes hydratantes enrichies en huile de fenouil

Les caractéristiques sensorielles appropriées constituent la partie la plus importante du potentiel de vente d'un produit et donc, le fait que le produit pourrait être attribué à un écart entre ses caractéristiques sensorielles et les exigences et les attentes des clients [316]. Les résultats de l'analyse sensorielle (Figure 30d) ont confirmé l'impact positif des huiles de fenouil sur les caractéristiques sensorielles de la crème. La formulation C a reçu une évaluation plus positive que les formulations A et B pour l'étalement. Une répartition différente se produit en ce qui concerne les caractéristiques de fraîcheur et d'absorbance, où les formulations B ont été évaluées comme plus fraîches et peuvent être plus absorbées lors de l'application sur la peau, suivies de la crème C et de la crème A. Tandis que l'évaluation de l'onctuosité sur la peau donne des valeurs similaires pour toutes les formulations (Figure 30d).

3.1.4. Conclusions

Afin de vérifier l'applicabilité commerciale de ces émulsions formulés avec des huiles de fenouil, divers paramètres tels que la viscosité, l'indice peroxyde et les propriétés sensorielles des formulations contenant de l'huile végétale de fenouil (B), des huiles végétale et essentielle de fenouil (C) ont été comparés à une formulation (A) sans huile ajoutée.

Les analyses des paramètres rhéologiques des différentes formulations montrent un comportement visqueux et stable de toutes les émulsions. Pourtant, l'élasticité des crèmes diminuent avec l'ajout des huiles de fenouil.

Les indices peroxydes des formulations B et C sont inferieures a 5 méq / kg indiquant un faible état d'oxydation. De plus, l'indice peroxyde le plus bas est obtenu dans la formule C en raison de sa richesse en antioxydants trouvés dans l'huile essentielle présente dans cette formule.

Les propriétés sensorielles des produits formulés se sont révélées supérieures à celle de la crème contrôle, principalement en raison de l'excellente fluidité et parfum obtenus suite à l'ajout des huiles.

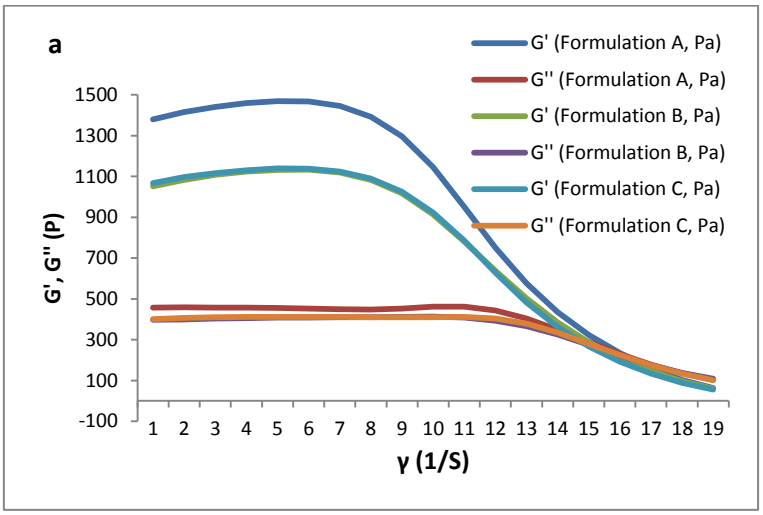
Tableau 22 : Ingrédients des formulations A-C

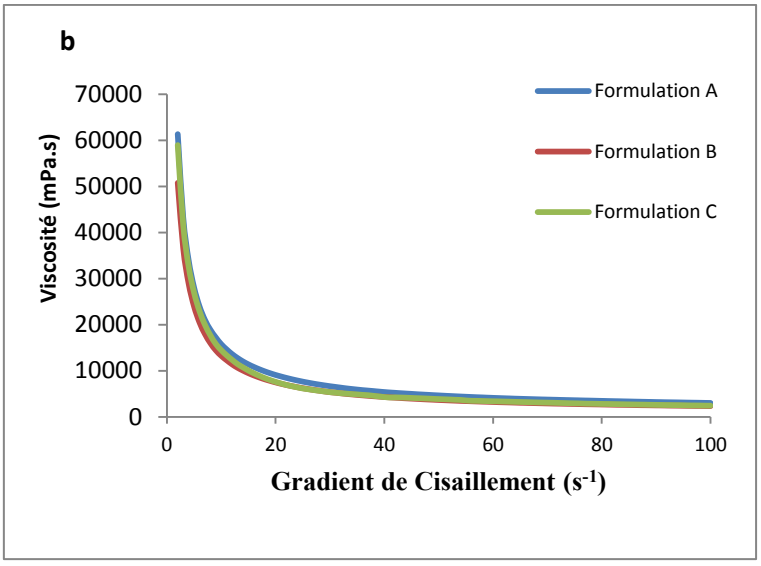
Phase	Nom	Rôles	Ingrédients (Nom INCI)	Quantité 100g		
				Formulation A	Formulation B	Formulation C
Phase A (aqueuse)	Eau Déminéralisée	Solvant	Aqua/water	57	57	57
	Chlorophenesine	Conservateur	Cholorphenesin	0,2	0,2	0,2
	Carbopol	Agent de texture	Carbomer	0,5	0,5	0,5
Phase B (huileuse)	Alcool Cétylique	Emollient	Cetyl alcohol	2	2	2
	Stéarine	Emulsifiant	Stearic acid	2	2	2
	Huile Vaseline	Émollient, Hydratant	Paraffinum liquidum	25	23,75	23,7
	Huile végétale de fenouil	Émollient, Hydratant	*Foeniculum vulgare* Vegetable oil		1,25	1,25
	Huile essentielle de fenouil	Agent masquant et parfumant	Foeniculum vulgare fruit essential oil			0,05
	Cétiol	Emollient	Decyl oleate	7	7	7
	Eumulgin	Emulsifiant	Ceteraeth 12	3	3	3
Phase C	Oxynex	Humectant	Propylene gycol	0,02	0,02	0,02
Phase D	Thriethanolamine	Tensioactif	Triethanolamine	0,9	0,9	0,9
	Eau déminéralisée	Solvant	Aqua/water	1,68	1,68	0,68
	Phenoxetol	Conservateur	Phenoxyethanol	0,7	0,7	0,7

Tableau 23 : Module de stockage, tangente de perte et indices de peroxyde relatifs aux formulations A-C

	G'- Point final de la région viscoélastique linéaire [Pa]	Tan δ	Indices de peroxyde (meq/kg)
Formulation A	$1445,1^{a}\pm15,11$	$0,317^{b}\pm0,005$	Contrôle
Formulation B	$1117,2^{b}\pm14,07$	$0,365^{a}\pm0,006$	$2,27^{a}\pm0,07$
Formulation C	$1123,9^{b}\pm15,31$	$0,369^{a}\pm0,007$	$1,94^{b}\pm0,01$

*Les valeurs moyennes suivies par des différentes lettres dans une colonne sont significativement différentes





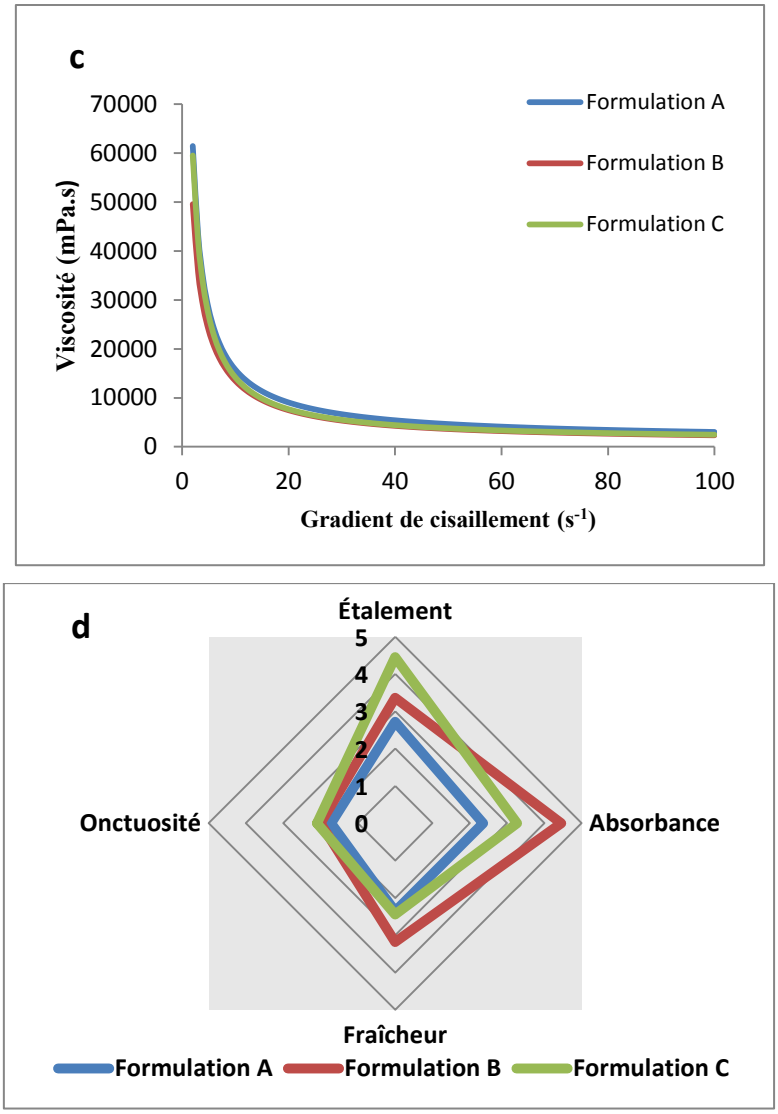


Figure 30 : Module de stockage (G ') et module de perte (G' ') vs taux de cisaillement (γ) des formulations A-C (a), Courbes de flux des formulations A, B et C dans la gamme de gradient de cisaillement 1-100 S^{-1} (b), Courbes de régression des formulations A, B et C dans la gamme de gradient de cisaillement 1-100 S^{-1} (c), Évaluation sensorielle des formulations A-C suite à leur application sur la peau (d)

3.2.Développement et caractérisation des panneaux de fibres biodégradables à partir des tourteaux de fenouil

Avec la réorientation mondiale vers l'obtention des produits diversifiés à haute valeur ajoutée à partir des déchets agro-industriels dans une approche de bio-raffinerie, afin de ne plus les considérer comme des simples sous-produits à éliminer, et dans le contexte actuel marqué par une grande prise de conscience sur les liens entre l'économie circulaire et l'environnement dans l'exploitation de ces déchets, la conception de matériaux et de produits incorporant des résidus agro-industriels apparait comme l'un des meilleurs moyens pour valoriser ces sous-produits en suivant une logique de développement durable. Cette conception est basée sur l'utilisation des

technologies éprouvées et nouvelles pour créer des agro-matériaux qui satisferont les spécifications fonctionnelles demandées tout en conservant un degré élevé de respect de l'environnement [320], [321].

La mise au point des agro-matériaux représente un défi majeur pouvant limiter l'utilisation des plastiques recyclés en fin de cycles de vie. Ces agro-matériaux constituent une nouvelle génération de matériaux capables de réduire considérablement l'impact environnemental des plastiques en termes de consommation d'énergie et d'effet de serre dans des applications spécifiques. Ils peuvent être alors exploités dans une large gamme d'orientations comme alternatives durables aux matières premières appliquées au logement, aux installations rurales, aux infrastructures, dans le transport et l'emballage [322].

Il existe plusieurs types de techniques de traitement pour les matériaux naturels, tels que le moulage par compression, le moulage par injection, le moulage par transfert de résine et le thermoformage. Le moulage par compression est largement utilisé parmi ces techniques pour fabriquer des composites naturelles en raison de sa grande reproductibilité et de son faible temps de cycle [323]. Le thermopressage, également appelé moulage par compression implique l'application de la pression et de la température dans une séquence appropriée pour produire des pièces de plus haute qualité [324]. La pression appliquée à la masse fondue réduit les vides, élimine l'air piégé et réduit la porosité. Comme le montre la figure 31, tout d'abord, le matériel est placé sur la partie inférieure d'un moule chauffé, puis la partie supérieure se ferme, étalant la masse sur une surface plus grande. Le chauffage conduit à la formation de vapeur qui s'échappe par des bouches d'évacuation. Le matériel façonné prend une structure poreuse. Il devient fort et peut être retiré du moule de cuisson après un certain temps. La teneur en humidité du produit peut être stabilisée et sa texture souhaitable est obtenue par conditionnement dans l'air humide. Le processus de solidification de la thermopression peut être déterminé par trois grandeurs importantes: la pression, le temps et la température de moule de cuisson [325].

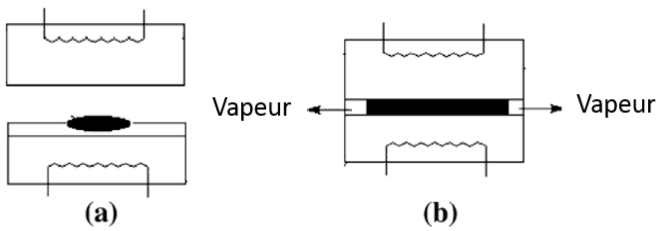


Figure 31 : Modèle de procédé de thermopressage selon Hofmann *et al.* (1998) [325]

De nombreuses variantes de moulage par compression ont été développées, y compris une combinaison de compression avec extrusion et un composé de moulage en tôle afin de réduire

le coût et le temps de cycle [326]. Le moulage par compression à l'aide d'une matrice polymère thermodurcissable est une autre plate-forme majeure utilisée dans l'industrie automobile dans la production de panneaux et de structures solides, légères et minces [327].

Plusieurs études antérieures ont été effectuées sur les tourteaux résiduels de l'extrusion de la plante de tournesol et des fruits coriandre comme matière première pour la production des panneaux de fibres. Cependant, les tourteaux des graines de fenouil issus de l'extrusion mono-vis pourraient être considérés également comme des composites naturels en tant que ressources renouvelables contenant à la fois des protéines et des fibres [328]–[331]. Compte tenu de la différence de propriétés chimiques et morphologiques des matières premières, de la teneur en humidité, ainsi que du processus de fabrication, plusieurs mécanismes d'auto-adhésion des panneaux de fibres ont été proposés. En fait, les protéines peuvent être modifiées par des méthodes physiques, chimiques et enzymatiques. La modification aboutit à des changements structurels ou conformationnels de la structure native sans altération de la séquence d'acides aminés. Les méthodes de modification physique impliquent principalement des traitements de chaleur et de pression. La chaleur fournit à la protéine une énergie thermique suffisante pour briser les interactions hydrophobes et dissocier les sous-unités. Bien que ne soit pas dégradante, cette énergie thermique agit comme déclencheur favorisant la transition thermique des protéines en leur permettant alors de servir comme «liant naturel» dans les panneaux de fibres[332]. Notre étude présente alors une investigation préliminaire visant à apporter une contribution à la valorisation des résidus de graines de fenouil à travers leur exploitation pour la fabrication à base de fibres renouvelables et biodégradables par la technique de thermo-pressage.

De plus, on est intéressé à explorer l'influence des conditions de thermo-pressage afin d'optimiser la mise en œuvre de ces panneaux. Quatre paramètres fondamentaux (Tableau 24) qui affectent la qualité et les performances des panneaux élaborés sont mis en évidence dans la présente étude :

1) Le taux d'humidité initial des tourteaux
2) La teneur en lipides des tourteaux
3) La durée du thermo-pressage
4) La pression du thermo-pressage

L'influence de ces paramètres sur les propriétés physiques (la densité, l'absorption d'eau) des matériaux et sur leurs propriétés mécaniques (propriétés de flexion, résistance au choc Charpy et dureté de surface) sont alors évalués (Figures 33 et 34).

Tableau 24 : Les conditions du thermopressage et la densité des neuf panneaux de fibres fabriqués

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Matière	TFd	TFd	TFd	TFd	TFd	TFnd	TFnd	TFnd	TFnd
Pré-séchage (55 °C, 1 nuit)	OUI	OUI	NON	NON	OUI (partiel)	OUI	OUI	NON	NON
HIR (%)	2,7	2,7	7,8	7,8	5,6	1,7	1,7	6,8	6.,8
Masse sèche (g)	200,0	200,0	200,0	200,0	129,0	243,9	243,9	243,9	243,9
Masse (g)	205,6	205,6	217,0	217,0	136,7	248,2	248,2	261,8	261,8
θ (°C)	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
P (MPa)	10,0	20,0	10,0	20,0	20,0	10,0	20,0	10,0	20,0
P (kgf/cm^2)	102,0	203,9	102,0	203,9	203,9	102,0	203,9	102,0	203,9
P (bars)	15,8	31,5	15,8	31,5	31,5	15,8	31,5	15,8	31,5
t (sec)	120	120	120	120	300	120	120	120	120
Densité (kg/m^3)	1205,33 ±23,98	1230,17 ±57,01	1239,33 ±21,38	1284,15 ±20,98	1294,67 ±57,60	1197,02 ±17,29	1201,63 ±16,69	1166,40 ±10,04	1197,3 1±4,63

TFd, tourteau de fenouil délipidé, TFnd, tourteau de fenouil (mono-vis) non délipidé, HIR, humidité relative des tourteaux de fenouil, θ, température du moule, P, pression du moule

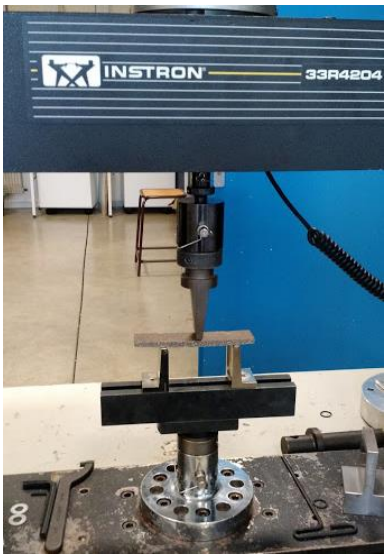


Figure 32 : La machine d'essai Instron 33R4204



Figure 33: Les différentes éprouvettes après 24h d'immersion dans l'eau

3.2.1. Influence des conditions de thermo-pression sur les caractéristiques des panneaux de fibres

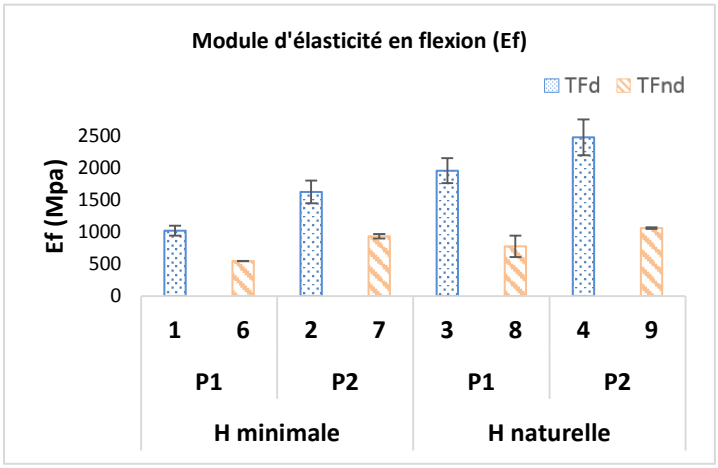
Les panneaux de fibres sont généralement fabriqués à partir des fibres de bois ou d'autres fibres végétales comme matières premières, en ajoutant la résine d'urée-formaldéhyde comme adhésive [333]. Les matières premières les plus couramment utilisées sont le bois de ghaz, de peuplier, l'eucalyptus, les pailles de blé, la coquille de riz, les tiges de coton, la bagasse de canne à sucre, etc. [334]. Récemment, une nouvelle génération des panneaux de fibres biodégradables a été réalisée exclusivement à partir des tourteaux des plantes oléagineuses en raison de leur richesse en protéines et en fibres, comme dans le cas de la plante de tournesol [328]–[330] et des fruits de coriandre [331]. On a démontré précédemment que les tourteaux des graines de fenouil issues de l'extrusion mono-vis constituent également une riche source de protéines et de fibres, un aspect intéressant qui leur permet d'être exploités pour les applications matérielles. Le domaine expérimental dans la présente étude a été choisi alors en fonction d'une étude antérieure réalisée sur les tourteaux de tournesol issus de la délipidation de la plante entière [328]. Les conditions de pressage des tourteaux sont présentées au tableau 24. Les plaques obtenues ont montré toutes une structure relativement compacte et uniforme. En effet, les protéines et les hémicelluloses présents dans les différents types de tourteaux de fenouil constituent des liants naturels qui sont responsable du mécanisme de liaison dans les panneaux de fibres sans la présence des adhésifs synthétiques [330]. Une température de pression de 200°C est suffisante pour activer ces liants. Les meilleures propriétés mécaniques des panneaux de fibres à base des tourteaux de tournesol sont obtenues à cette température de pression [328], [329]. Une température supérieure à 200°C cause généralement une dégradation thermique de la plupart des composés organiques présents dans le tourteau y compris la dénaturation des protéines et la dégradation des hémicelluloses [335].

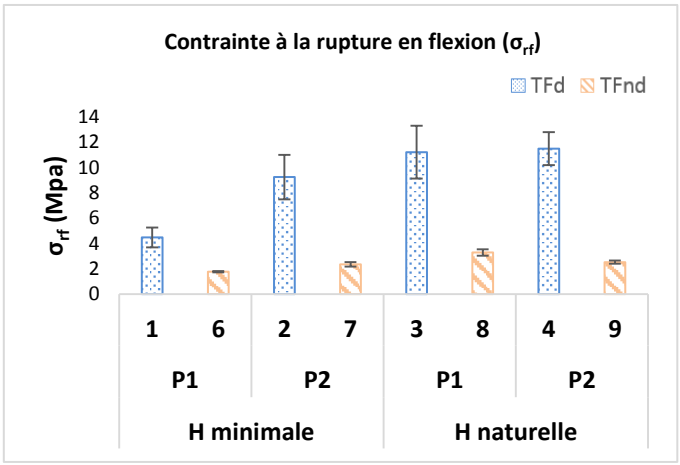
La détermination de la densité constitue une première étape de l'étude qualitative d'un matériau. Un impact évident des conditions de thermopressage est observé dans les résultats de tableau 24 sur la densité des plaques. Les plaques thermopressées à 20 MPa (n°2, 4, 5, 7 et 9) ont montré une densité supérieure à celles thermopressées à 10 MPa (plaques n°1, 3, 6 et 8). De plus, la qualité des fibres peut être influencée par le taux d'humidité des tourteaux. Nos résultats montrent que les tourteaux pré-séchés, qui ont alors des faibles taux d'humidité, ont donné lieu à des panneaux moins denses que ceux qui sont restés à leurs taux d'humidité naturels. Par exemple, le cas des panneaux n°1 et 3 qui ont les mêmes conditions de thermopressage mais les taux d'humidité des tourteaux sont différents, la densité du panneau n°1 issu des tourteaux

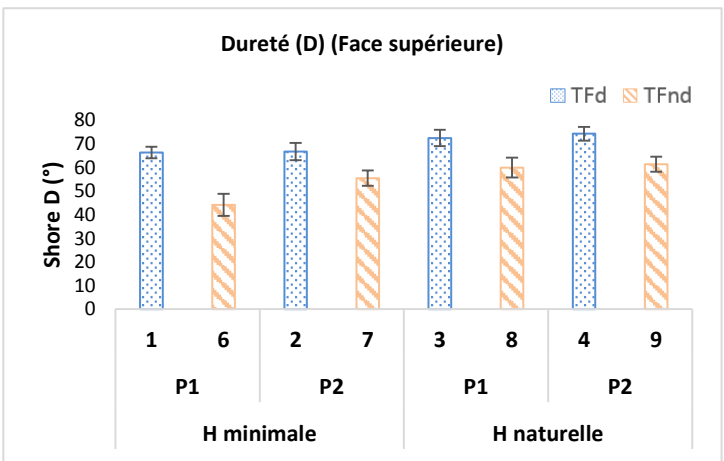
pré-séchés (1205,33 kg/m3) est inférieure à celle du panneau n°3 (1239,33 kg/m3). En fait, une matière plus humide permet un meilleur mouillage des fibres ce qui donne lieu à des plaques plus denses. D'autre part, la densité la plus élevée est enregistré dans la plaque n° 5 ou le temps de pression était le plus élevé parmi toutes les plaques. Ceci peut être attribue au fait qu'avec l'augmentation du temps de pressage, le collage interne augmente en raison d'un taux de consolidation accru et d'une plus grande plastification des fibres pour obtenir alors une zone bien connectée entre eux [336].

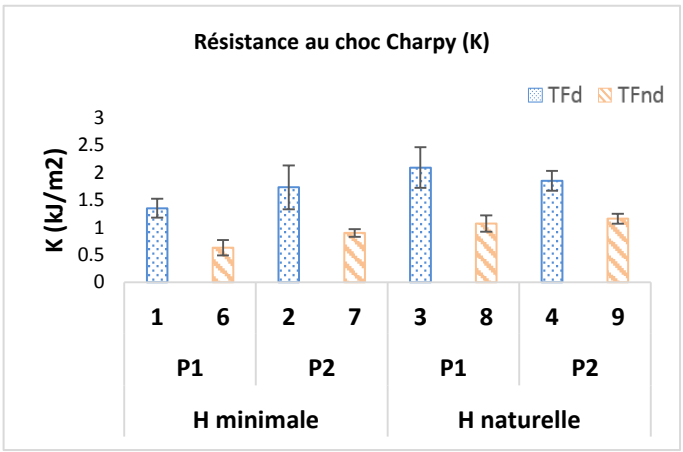


Figure 34 : Les panneaux de fibres fabriqués à partir des tourteaux de fenouil









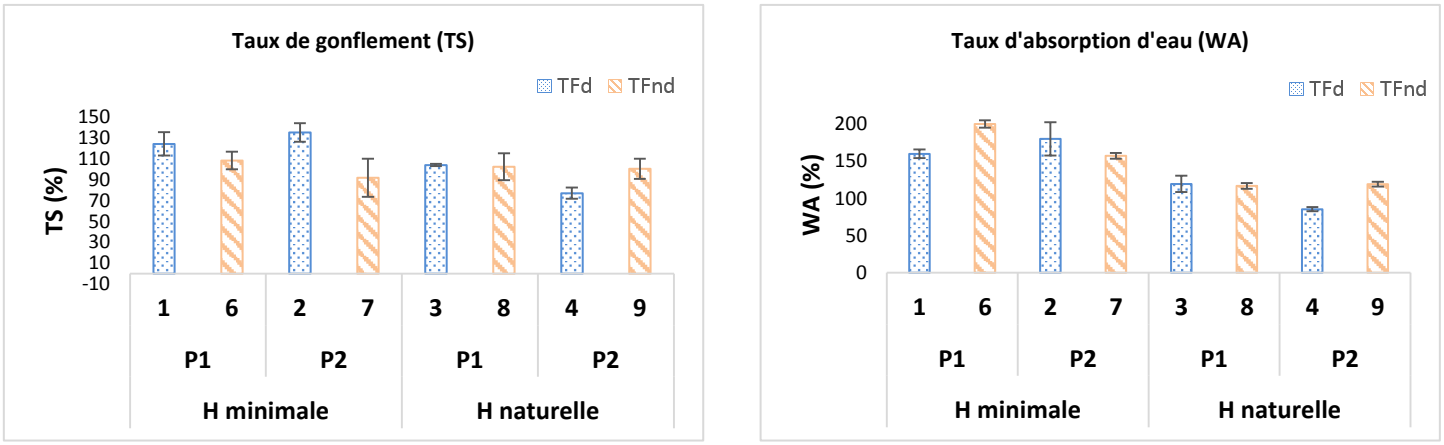


Figure 35 : Module d'élasticité en flexion (E_f), contrainte à la rupture en flexion (σrf), dureté shore D (°), résistance au choc Charpy (K), taux du gonflement et taux d'absorption d'eau des panneaux de fibres en fonctions du taux d'humidité (H), de la pression appliquée (P) et du teneur en huile (TFd, TFnd), (température de moule de 200 ° C, temps de moule de 120 sec), TFd, tourteau de fenouil délipidé, TFnd, tourteau de fenouil (mono-vis) non délipidé

3.2.1.1.Effet du taux d'humidité initiale des tourteaux

Toutes les éprouvettes issues des tourteaux qui sont restées à leurs taux d'humidité naturel ont montré des propriétés physiques et mécaniques meilleurs que celles qui sont issues des tourteaux pré-séchés (Figure 35). Les valeurs du module d'élasticité en flexion (E_f), de la contrainte à la rupture en flexion (σ_{rf}), de la dureté shore D (°) et de la résistance au choc Charpy (K) de l'éprouvettes n° 3, 8, 4 et 9 sont supérieures à celles de l'éprouvettes n° 1, 6, 2 et 7. Notamment dans le cas des éprouvettes n°1 et 3, où la contrainte à la rupture en flexion de l'éprouvette n°3 (11.21 N) était plus que deux fois supérieure à celle de l'éprouvette n°1 (4.48N). D'autre part, les valeurs des taux de gonflement (TS) et des taux d'absorption d'eau (WA) des éprouvettes n° 3, 8, 4 et 9 sont inférieurs à celles des éprouvettes n° 1, 6, 2 et 7, montrant une moindre absorption d'eau dans les éprouvettes ayant un taux d'humidité naturel et donc des meilleurs propriétés physiques. En fait, il a été prouvé que l'eau agit comme un plastifiant qui améliore la mobilité des chaînes de polypeptidiques des protéines en leur permettant alors d'interagir plus facilement avec les autres polymères. De plus, dans un système de thermo-pression l'humidité joue un rôle de promoteur pour le comportement d'adhésion des protéines et des fibres conduisant alors à des meilleurs enchevêtrements à une teneur plus élevée, ce qui se traduit par des propriétés améliorées des plaques [337].

3.2.1.2.Effet de la pression de moulage

Les résultats présentés dans la figure 35 montrent que la pression du thermopressage entre 10 et 20 MPa a un effet marqué sur les propriétés physiques et mécaniques du panneau de fibres. Les valeurs d'E_f, de σ_{rf}, de F, de shore D et de k ont montré une tendance à augmenter avec l'augmentation de la pression. Cette tendance est observée dans les éprouvettes n°2 et 7 où ces valeurs étaient supérieures à ceux des éprouvettes n°1 et 6, respectivement, et dans le cas de l'éprouvettes n°4 et 9 où ces valeurs étaient plus élevées que celles des éprouvettes n°3 et 8, respectivement. La figure montre également l'influence de la pression de la thermopresse sur les propriétés physiques des panneaux. Les résultats montrent une diminution des taux du gonflement et d'absorption d'eau de différentes éprouvettes lorsque la pression augmente de 10 à 20 MPa. Il a été rapporté que le traitement des panneaux de fibres à une haute pression constitue un processus relativement doux conduisant à la dissociation des agrégats de protéines et au déploiement partiel des molécules. De plus, une pression croissante fait en sorte que les fibres se rapprochent et la lignine se fusionne complètement parmi les fibres améliorant ainsi les propriétés physiques et mécanique des panneaux obtenus [332].

3.2.1.3.Effet du contenu en huile dans les tourteaux

Les colonnes pointillées de la figure 35 représentent les tourteaux de fenouil délipidé alors que celles avec des traits représentent les tourteaux de fenouil (mono-vis) non-délipidé. Les résultats montrent l'effet majeur du contenu en lipides dans les tourteaux sur les propriétés physiques et mécaniques des panneaux de fibres. Les éprouvettes issues des tourteaux délipidés (1, 2, 3 et 4) montrent des meilleurs résistances en flexion, au choc Charpy et dureté de surface que celles issues des tourteaux non- délipidés (6, 7, 8 et 9). La plaque n°3 (2,09 KJ/m^2) était deux fois plus résistante au choc Charpy que la plaque n°8 (1,07 KJ/m^2) dans les mêmes conditions du thermopressage. En outre, les plaques issues du fenouil délipidé présentent une moindre affinité pour l'eau dans les tests d'immersion que celles issues du fenouil non-délipidé. Par exemple la plaque n°9 (non-délipidé) montre une augmentation de 23% de la capacité d'absorption d'eau que la plaque n°4 (délipidé). En effet, le thermopressage cause l'échappement des tourteaux non-délipidés ce qui génère généralement des défauts et donc de la porosité dans les plaques ce qui donne lieu à des matériaux moins résistants [328].

3.2.1.4.Effet du temps pression

Le prolongement du temps de pressage, tout en conservant les mêmes conditions, jusqu'au 300 secondes (plaque n°5) entraine des effets négatifs sur la qualité du panneau. Les valeurs du charge maximale de flexion, de la contrainte à la rupture en flexion et de la résistance su choc Charpy ont diminué d'une façon dramatique dans la plaque n°5 par rapport à la plaque n°4 (Tableau 25). Aucun effet sur la dureté des deux faces n'est observé entre les deux plaques. Au contraire, la plaque n°5 (t=300 sec) montre une moindre affinité pour l'eau, ses taux d'absorption et de gonflement sont inférieures à ceux de la plaque n°4 (t=120 sec). L'amélioration des propriétés physiques est dû au fait que l'augmentation du temps de pressage favorise l'interaction entre le polymère protéique et la surface de la fibre, une meilleure densification des panneaux de fibres est alors obtenue. Par contre, il a été prouvé qu'une température élevée et un temps de pressage plus long provoquent la dégradation des protéines réduisant ainsi les propriétés mécaniques des panneaux [337], [338].

Tableau 25 : Propriétés mécaniques et physiques des panneaux de fibres fabriqués avec différents temps de pression

Référence de l'éprouvette	t (sec)	Module d'élasticité en flexion (Mpa)	Contrainte à la rupture en flexion (Mpa)	Dureté Shore D (°) (F supérieure)	Dureté Shore D (°) (F inférieure)	K (KJ/m2)	TS (%)	WA (%)
4	120	2476,95 ±280,98	11,49 ±1,31	74,25 ±2,92	74,25 ±3,23	1,85 ±0,18	77,00± 53	85,60 ±2,80
5	300	3763,78 ±276,68	3,23 ±0,98	76,40 ±2,50	74,60 ±3,89	0,93 ±0,16	59,61± 8,34	63,04 ±8,34

3.2.1.5.La relation entre la densité et les propriétés physiques et mécaniques

La relation entre la densité et les propriétés physiques et mécaniques du panneau de fibres est obtenue selon les données du tableau 24 et de la figure 35 est affichée dans la figure 36. La densité des neuf plaques fabriquées à partir des tourteaux de fenouil dans différentes conditions de thermopresse varie entre 1150 et 1300 Kg/m^3. Les valeurs du module d'élasticité en flexion (E_f), de la contrainte à la rupture en flexion (σ_{rf}), de la dureté shore D (°) et de la résistance au choc Charpy (K) ont augmenté linéairement avec l'augmentation de la densité, tandis que les valeurs des taux de gonflement (TS) et d'absorption d'eau (WA) ont diminué linéairement. En effet, l'augmentation de la densité des panneaux de fibres entraîne une réduction de la porosité interne du matériau affectant ainsi son affinité pour l'eau. Ces résultats soulignent le rôle décisif joué par la densité sur les propriétés physiques et mécaniques des panneaux de fibres.

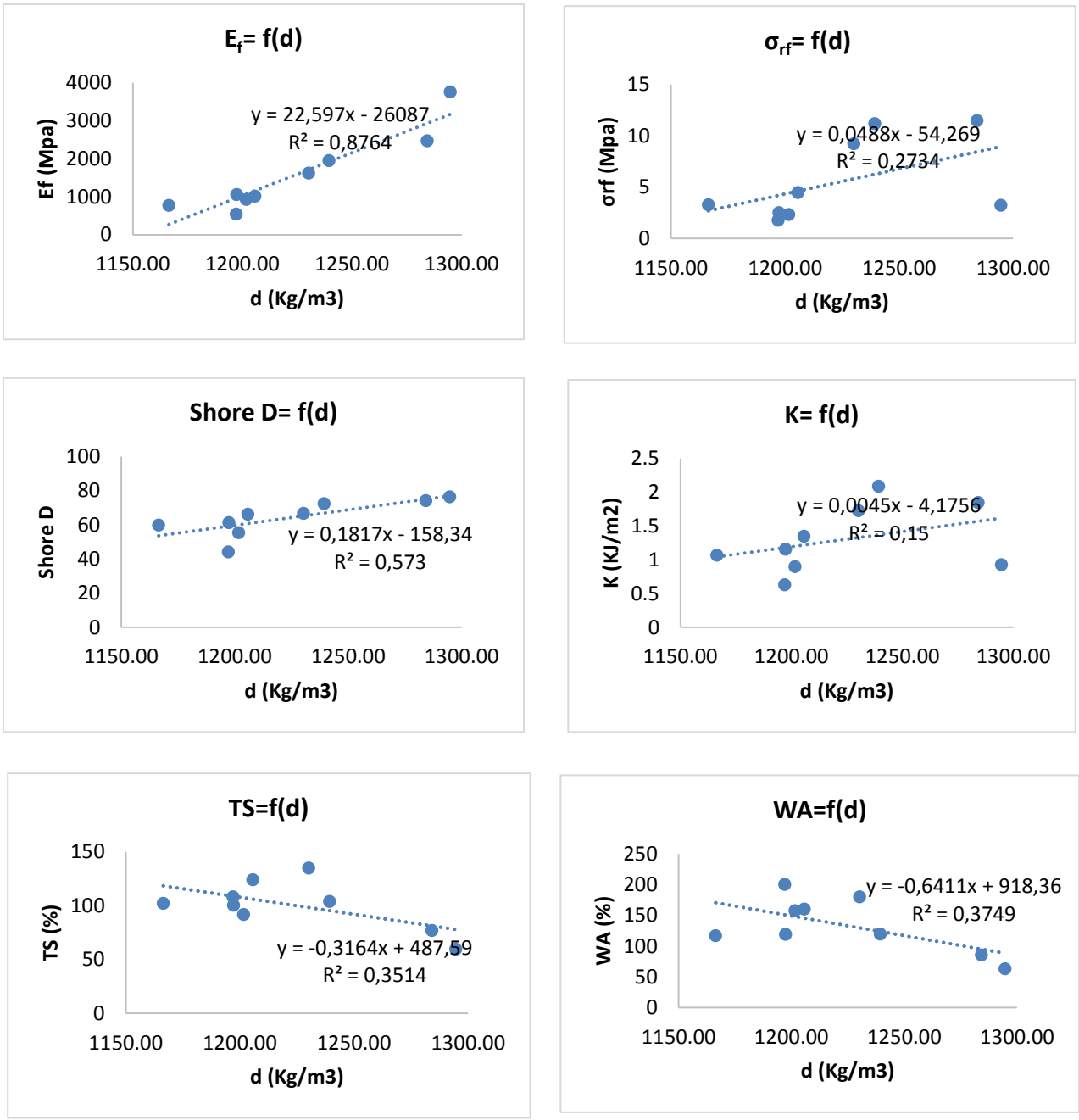


Figure 36 : Module d'élasticité en flexion (E_f), contrainte à la rupture en flexion (σ_{rf}), dureté shore D (°), résistance au choc Charpy (K), taux du gonflement (TS) et taux d'absorption d'eau (WA) des panneaux de fibres en fonctions de leur densité

3.2.2. Conclusions

La durabilité, l'écologie industrielle, l'éco-efficacité et la chimie verte guident le développement de la prochaine génération de matériaux, de produits et de procédés. Les propriétés mécaniques et physiques sont assez importantes dans la mise en œuvre des matériaux comme elles déterminent la durabilité et la rentabilité du produit.

Dans cette étude, neuf panneaux de fibres biodégradables à base des tourteaux de fenouil issus de l'extrusion mono-vis ont été fabriqués avec quatre conditions expérimentales différentes. Des tests de résistance et d'immersion dans l'eau ont été effectués pour étudier leurs propriétés mécaniques et physiques. Les conclusions obtenues sont les suivantes:

- Les résultats indiquent que dans toutes les conditions expérimentales, la fabrication de panneaux de fibres à l'aide de matières premières de tourteaux de fenouil a réussi. Les composants chimiques des tourteaux ont pu s'accrocher sous l'effet du thermopressage.
- Les plaques faites à partir du tourteau déshuilé sont plus résistantes mécaniquement ; ce fut déjà observé avec les tourteaux de tournesol plante entière ([328]–[330]) et les tourteaux de coriandre ([331]) : quand le tourteau contient de l'huile résiduelle, celle-ci s'échappe lors du thermopressage et cela génère des défauts à l'intérieur du matériau qui devient alors plus fragile.
- Pour les plaques n° 1 à 4, une augmentation de la pression appliquée et de l'humidité au thermopressage donne des panneaux plus denses et donc plus résistants mécaniquement mais aussi moins sensibles à l'eau (cela s'explique notamment par une meilleure plastification des protéines lorsqu'elles sont plus humides).
- A l'inverse, quand le temps de pressage est trop long (5 min ; plaque n° 5), les protéines se dégradent et la cohésion du matériau diminue (diminution de σ_{rf}).

En conclusion, ce sont les conditions de la plaque n° 4 (7,2 mm d'épaisseur) qui conduisent au panneau le plus dense, le plus dur, le plus résistant en flexion (11,5 MPa pour la résistance en flexion & 2477 MPa pour le module élastique) et le moins sensible à l'eau. TS reste quand même très élevé (77%).

Au regard de la norme NF EN 312, la plaque n° 4 pourrait être utilisée comme un panneau de type P2 (panneau d'agencement, y compris les meubles, utilisé en milieu sec).

3.3.Evaluation de l'effet de l'addition des tourteaux de fenouil à la qualité du pain

Le pain est la principale source alimentaire dans de nombreux pays. Cependant, le pain de blé est le plus populaire en raison de ses propriétés texturales et sensorielles [339]. De nos jours, les consommateurs exigent les aliments ayant des propriétés fonctionnelles élevées. Pour répondre à leurs besoins de santé, l'utilisation des ingrédients fonctionnels dans les formulations de pain augmente de plus en plus dans l'industrie de la boulangerie dans le cadre de l'amélioration nutritionnelle du pain. Ainsi, la consommation quotidienne de pain à grains

entiers est recommandée comme substitut au raffiné, grâce à sa richesse en ingrédients fonctionnels tels que les fibres, les minéraux, les acides aminés essentiels et les vitamines [340]. L'utilisation de blé complet dans les formulations des pains affecte sa qualité et ses propriétés texturales. D'autres additifs devraient être alors ajoutés aux formulations afin de surmonter les effets indésirables de la farine de blé entier. Le gluten de blé vital est un isolât de protéines de blé utilisé généralement comme additif pour augmenter le rendement de la pâte et du pain et pour améliorer la texture de la miette, un niveau de protéines plus élevé est ainsi obtenu et donc une meilleure valeur nutritionnelle du produit. On a démontré que les tourteaux résiduels de l'extrusion mono-vis constituent une riche source des molécules et composes antioxydants. Ces tourteaux peuvent être valorises en tant que des sous-produits qui pourraient être transformés en matières premières précieuses pour la production des aliments fonctionnelle. Afin de concurrencer et de capturer les marchés de la boulangerie, un processus d'extraction des graines de fenouil respectueux de l'environnement est établi. En effet, le choix des tourteaux résiduels de l'extrusion est basé sur le fait qu'elle soit une technique sans solvant qui correspond aux principes d'extraction verte puisqu'elle produit des coproduits au lieu des déchets [341].
Dans le cadre de la valorisation de ces tourteaux, 2,4 et 6% des graines de fenouil complètes en poudre et des tourteaux issus de la presse mono-vis sont ajoutés aux formules de pain. Ainsi, la teneur en humidité, l'espace de couleur (CIE L*a*b*), la dureté, l'activité antioxydante, la valeur nutritionnelle et l'analyse sensorielle des différents pains sont étudiés.

3.3.1. Analyses sensorielles des pains

L'évaluation sensorielle est l'une des méthodes utilisées pour identifier l'acceptabilité du marché, en particulier dans les produits à base de boulangerie. Les pains formulés à partir de l'addition de différentes concentrations de graines et de tourteaux de fenouil dans la farine de blé entier sont évalués pour leurs propriétés sensorielles globales. Les résultats comparés au pain contrôle sont résumés dans la figure 37. Les résultats ont montré que l'échantillon FC4 est le plus acceptable avec un score hédonique moyen de 3,74 tandis que l'échantillon FS6 est le moins préféré avec un score hédonique de 2,44. En outre, l'addition de 6% de farine de fenouil a un effet néfaste sur la saveur du produit. Comme le niveau de substitution était supérieur à 4%, l'acceptation du pain enrichi diminue surtout dans le cas de la substitution des graines de fenouil. Dans les graines de fenouil, l'auto-oxydation des acides gras insaturés produit des hydroperoxydes tels que les cétones, les aldéhydes et l'alcool qui peuvent être responsables de la plus faible acceptabilité des pains enrichis avec 6% de graines de fenouil [342].

3.3.2. Analyse de la teneur en humidité des pains

Comme on peut le voir sur la figure 38, les pains enrichis en poudre des graines et des tourteaux de fenouil ont montré une différence importante de teneur en humidité par rapport au pain contrôle, cette teneur a passé de 44,99% dans le contrôle (C) jusqu'à 49,11% et 50,85% dans les échantillons FS6 et FC6, respectivement. Cette teneur était plus élevée dans les pains enrichis en tourteaux que dans ceux enrichis en graines. Plusieurs études ont rapporté que la teneur en humidité a augmenté tout en augmentant le niveau de substitution [343], [344]. Les différences de teneur en humidité des échantillons de pain peuvent être attribuables à l'inclusion d'une plus grande quantité de fibres alimentaires insolubles avec le fenouil [345]. Cependant, l'humidité élevée stimule la prolifération microbienne et est donc liée à une courte durée de conservation des pains [340].

3.3.3. Analyse de la dureté des pains

La texture est un paramètre clé de qualité que les consommateurs apprécient dans le pain, et comme on peut le voir dans la figure 38, la dureté du pain est significativement affectée par les additifs - graines et tourteaux de fenouil. Le pain enrichi en tourteaux de fenouil a présenté des valeurs de dureté plus élevées que celles enrichies en poudre de graines. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Das *et al.* (2013) [343] qui ont révélé que la fermeté du pain blanc augmente avec l'augmentation du niveau des graines de fenouil ajoutées. En effet, la dureté est principalement attribuée à l'augmentation du rapport solide / eau et au rôle de renforcement de la poudre de fenouil ajoutée qui augmentent la viscosité du pain et donc la dureté, aussi, l'amélioration de la dureté peut être due à l'augmentation de la teneur en humidité dans le pain [346], [347].

3.3.4. Analyse de la couleur des pains

La qualité du produit final est également fortement influencée par la couleur du pain. Nos résultats ont montré que tous les échantillons enrichis avaient significativement des valeurs L* et b* inférieurs à celles du pain contrôle, ce qui indique une couleur plus foncée (Tableau 26). De plus, les valeurs croissantes de a* indiquent que les formules préparées avec différents niveaux de fenouil étaient plus brunes que celle du contrôle. Ces résultats peuvent être attribués à la coloration brune claire des tourteaux et des graines de fenouil ajoutés. Une même tendance a été observée précédemment concernant les valeurs L* et a* du pain blanc enrichi en graines de fenouil, par contre, les valeurs b* ont montré une tendance à augmenter ce qui ne correspond pas à nos résultats, ceci peut être dû à la différence du type du farine initial utilisé [343].

En ce qui concerne la différence de couleur totale (ΔE) (Figure 38), le pain enrichi en graines de fenouil a montré des valeurs ΔE plus élevées que le pain enrichi en tourteaux. Cette différence peut être attribuée à la couleur plus foncée des graines de fenouil conférée au pain résultant, puisque la poudre de graines de fenouil est plus foncée que celles des tourteaux.

3.3.5. Teneur totale en phénols et activité antioxydante des pains

Les résultats donnés dans la figure 38 montrent que le TPC du pain dans les deux cas a augmenté avec l'augmentation du niveau du fenouil. Lorsque la substitution du fenouil a augmenté de 0 à 6%, le TPC du pain augmente de 113,73 à 187,49 et 196,05 mg EAG/100g MS dans le pain avec le tourteau et les graines, respectivement. De plus, la TPC des pains enrichis en graines était plus élevé que ceux enrichis en tourteaux ayant le même niveau de fortification. Des études antérieures ont montré que l'extraction d'huile est habituellement accompagnée de perte de certains composés phénoliques lipophiles, ce qui pourrait être responsables alors de la diminution du TPC dans le pain avec des graines délipidées [348]. Cependant, ce n'est pas une énorme perte et presque tous les composés phénoliques ont resté dans le tourteau qui en fait une source riche en phénols et soulignent la nécessité de sa valorisation.

En ce qui concerne l'activité de piégeage des radicaux DPPH, les résultats illustrés dans la figure 38 montrent que le pain enrichi en 2 à 6% de farine de fenouil avait une activité antioxydante significativement supérieure à celle du pain contrôle. La valeur TEAC a augmenté de 6,03 (C) à 7,67 et 9,54 TE mmol/100g MS dans FC6 et FS6, respectivement. Les coefficients de corrélation entre la capacité de piégeage des radicaux de DPPH et les TPC dans les échantillons enrichis en tourteaux et graines de fenouil étaient de 0,931 et 0,918, respectivement, indiquant une forte relation linéaire entre l'activité antioxydante et le contenu en phénols dans les différents pains. Les résultats obtenus sont comparables aux données de Das *et al.* (2013) qui ont rapporté que le niveau croissant des graines de fenouil a entraîné une plus grande capacité antioxydante dans les différentes formulations de pain [343]. Plusieurs études ont également montré un impact négatif de la délipidation des graines sur l'activité antioxydante qui est attribuée au fait que les huiles végétales sont généralement une source d'antioxydants lipophiles [349].

3.3.6. Valeurs nutritionnelles des pains

Comme on peut le voir dans le tableau 26, un niveau croissant de substitution des graines de fenouil est suivi d'une augmentation de la teneur en fibres, des carbohydrates et des protéines tandis que la teneur en matières grasses et la valeur énergétique ont diminué. De plus, le pain enrichi en tourteau de fenouil a montré une teneur plus élevée en carbohydrates, en protéines et

en fibres que le pain enrichi en graines de fenouil. Des résultats similaires ont été obtenus par El-Demery *et al.* (2015) dans le cas du pain enrichi graines de lin complètes et semi-délipidées [350].

3.3.7. Conclusions

La présente étude est effectuée pour la fortification du pain de blé complet avec des concentrations différentes de graines et de tourteaux de fenouil. L'objectif principal de cette étude expérimentale est de valoriser les tourteaux issus de la presse monovis afin de développer du pain à valeur ajoutée. La fortification peut être effectuée jusqu'à 4% sans affecter les limites de pain acceptables par le consommateur. Sur la base des résultats obtenus, l'addition des tourteaux de fenouil au pain a permis une amélioration significative des constituants nutritionnels, de la teneur en humidité et de la dureté par rapport au pain enrichi en poudre des graines de fenouil et au pain contrôle. Ce travail montre également que le pain fortifié est une bonne source de composés antioxydants comme les polyphénols bénéfiques pour la santé humaine. En dessous de la valeur seuil, la qualité et l'acceptabilité du pain fortifié sont meilleurs du pain contrôle, ayant alors des avantages supplémentaires pour la santé. Il peut donc être recommandé comme aliment fonctionnel pour le public qui est vraiment conscient de son bien-être. Cela fournit également un bon guide pour les fabricants de pain intéressés par la production de pain à valeur ajoutée Par conséquent, les tourteaux résiduels de fenouil pourraient être transformés en coproduit dans des applications à valeur ajoutée telles que la fabrication du pain.

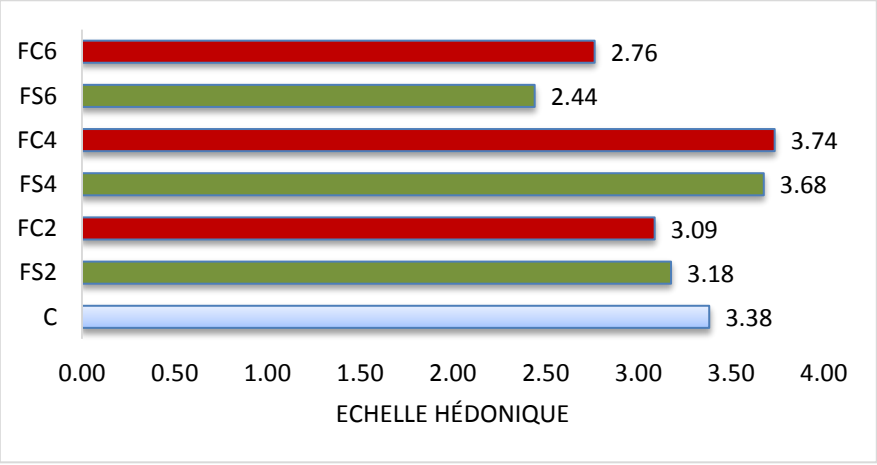


Figure 37 : Valeurs moyennes de l'acceptation globale des échantillons de pain enrichis en graines et tourteaux de fenouil

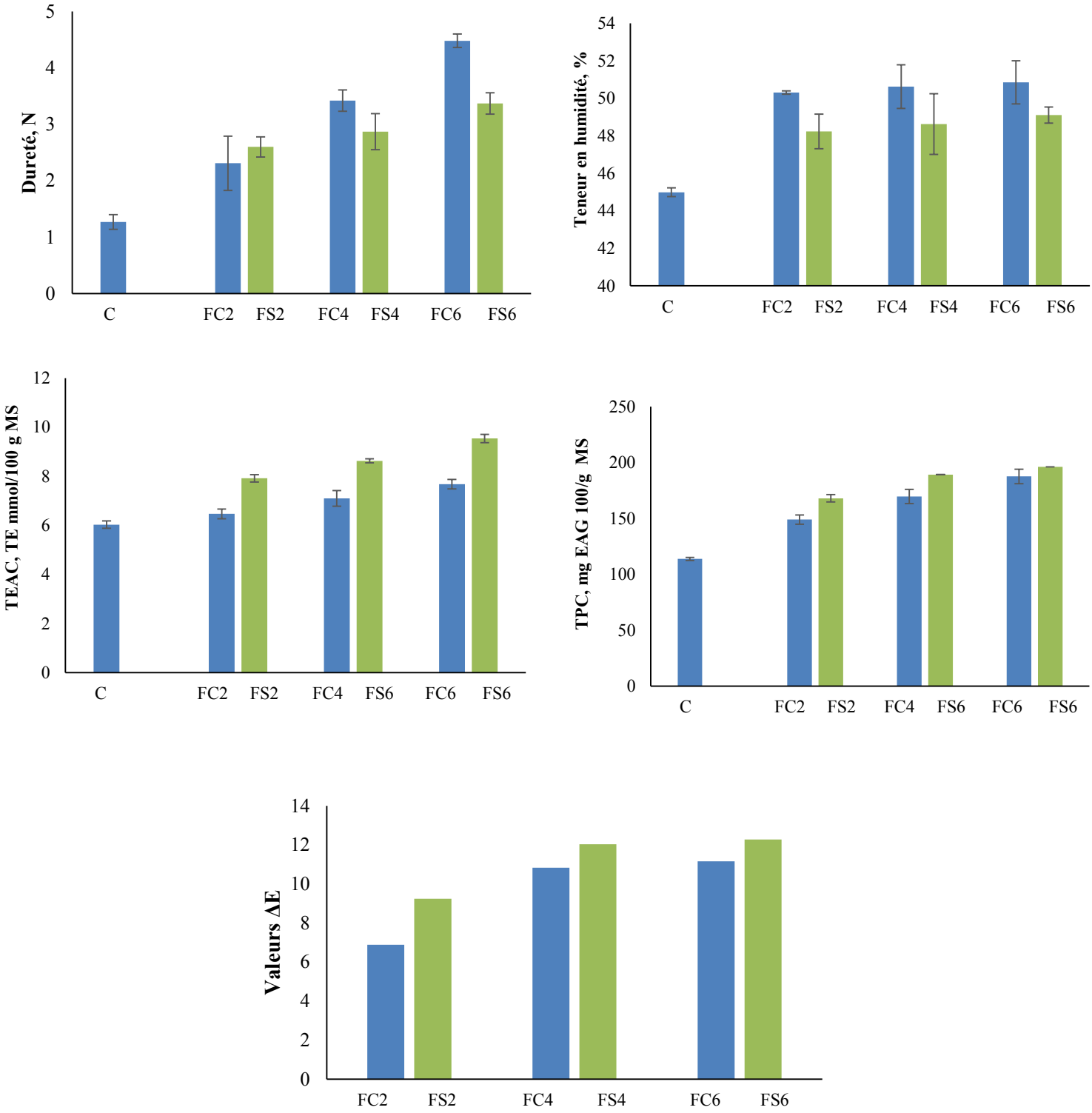


Figure 38 : Teneur en humidité (%), dureté (N), TEAC (TE mmol/100 g MS), TPC (mg EAG100/g MS) et valeurs ΔE des échantillons de pain enrichi en graines et tourteaux de fenouil

Tableau 26 : Les abréviations utilisées dans la présente étude, l'analyse de la couleur des miettes et les valeurs nutritionnelles et énergétiques calculées des échantillons de pain enrichi en graines et tourteaux de fenouil

		Couleur			Valeurs nutritionnelles (g/100g)				Valeurs énergétiques (100 g^{-1})
	Abréviations	L*	a*	b*	Carbohydrates	Protéines	Lipides	Fibre	kcal
C	Control	$61,08^{a}\pm2,06$	$0,47^{d}\pm0,69$	$20,32^{a}\pm1,96$	25,59	21,64	0,97	4,96	207,57
FC2	2% de poudre de fenouil	$54,81^{c}\pm0,68$	$2,24^{cb}\pm0,76$	$18,07^{ab}\pm1,53$	25,88	21,71	1,05	5,09	213,71
FC4	4% de poudre de fenouil	$51,88^{d}\pm1,59$	$2,99^{ab}\pm0,66$	$16,78^{ab}\pm3,04$	26,16	21,78	1,14	5,22	219,85
FC6	6% de poudre de fenouil	$50,45^{d}\pm0,85$	$3,54^{a}\pm0,71$	$18,80^{ab}\pm2,85$	26,45	21,85	1,23	5,35	225,57
FS2	2% de tourteaux de fenouil	$52,99^{bc}\pm1,75$	$2,64^{cd}\pm0,27$	$16,42^{b}\pm0,79$	25,83	21,69	1,12	5,08	214,47
FS4	4% de tourteaux de fenouil	$50,97^{c}\pm1,03$	$4,50^{b}\pm0,43$	$17,00^{ab}\pm2,81$	26,08	21,74	1,27	5,19	221,37
FS6	6% de tourteaux de fenouil	$49,99^{d}\pm1,34$	$3,75^{b}\pm1,15$	$16,18^{b}\pm1,76$	26,32	21,79	1,43	5,31	228,27

**Les valeurs marquées avec les mêmes lettres d'index dans les colonnes ne sont pas significativement différentes (p> 0,05).*

4. Panification des tourteaux de cumin et de carvi

Le pain de blé est une denrée alimentaire très populaire dans les régimes quotidiens de la plupart des populations avec plus de 32 millions de tonnes de consommation annuelle sur le marché européen seulement. Avec la prise de conscience croissante de la consommation d'aliments sains, la production de pain à partir de farine de blé entier est fortement recommandée dans les industries de la boulangerie. La farine de blé entier a permis d'améliorer les valeurs nutritionnelles et la teneur en fibres du pain final, tandis que la valeur esthétique et les propriétés sensorielles sont affectées négativement par rapport au pain fabriqué à partir de farine blanche [339]. Dans ce contexte, la protéine de blé vitale apparaît comme un additif adéquat qui peut améliorer non seulement la texture et la durée de conservation du pain, mais aussi un pain enrichi en protéines est alors obtenu [340]. Les consommateurs demandent de plus en plus d'aliments fonctionnels, en tenant compte de leur contenu plus élevé dans les composés nutraceutiques et de leur contribution directe à la prévention des maladies liées à la nutrition. Par conséquent, la complémentation du pain avec des additifs nutritifs afin de renforcer ses propriétés physiques et nutritionnelles est très tendance aujourd'hui [351]. Des études

antérieures ont porté sur la fortification du pain avec différents types des graines et de sous-produits végétaux tels que les graines de citrouille [352], les graines de raisin [353], les graines de fenouil [343] et les sous-produits du noyau de noix et des graines de lin [354]. En dépit d'avoir des avantages pour la santé différents, les graines et les sous-produits du cumin et du carvi n'ont pas encore attiré beaucoup d'attention. Selon nos obtentions, ces graines et les tourteaux issus de l'extrusion mono-vis pourraient être considérés comme des agents fonctionnels pour améliorer la qualité du pain. Par conséquent, cette étude a porté sur l'effet de l'addition de semences et de sous-produits en poudre de cumin et de carvi sur les propriétés sensorielles, rhéologiques et biologiques du pain.

4.1.Analyses sensorielles des pains

L'échelle hédonique est utilisée généralement pour mesurer les préférences alimentaires. Le goût général des échantillons de pain dans la présente étude est déterminé en utilisant une échelle hédonique de réponse à 5 points mesurant l'acceptabilité ou le rejet du pain (5 = j'adore ; 1 = je déteste). Sur les 60 participants, 30,2% étaient hommes et 69,8% femmes, 89,4% âgés de 18 à 26 ans et 10,6% de 27 à 46 ans. La figure 39 montre les scores moyens attribués à chaque échantillon contenant différents niveaux de substitutions de cumin ou de carvi par rapport au pain contrôle.

Une différence significative est observée dans l'acceptabilité globale des échantillons de pain de protéines enrichis en graines et tourteaux de cumin (figure 39). Nos résultats ont montré que les scores ont généralement diminué avec l'augmentation de la substitution des graines de cumin par rapport au pain contrôle. Les échantillons CuS4 et CuS6 ont eu les scores les plus bas à cause de leur arrière-goût amer, comme l'ont signalé plusieurs participants. Des scores accrus sont observés avec l'augmentation de la substitution des tourteaux du cumin, l'échantillon CuC6 est le plus élevé suggérant que les participants préféraient le goût sucré et arômé du cumin sur le pain contrôle.

Aucune différence significative n'est observée entre les échantillons enrichis en poudre des graines et des tourteaux de carvi. Pourtant, ils ont tous été acceptés étant donné que tous les scores étaient supérieurs à 3. Plusieurs participants n'ont pas trouvé un impact de la fortification du pain avec de la farine de carvi sur l'acceptabilité globale du pain comme ils n'ont pas eu une forte influence sur le goût et l'arôme du pain. Cependant, l'échantillon de CarC4 avec 4% de substitution de tourteau du carvi a été jugé le plus acceptable avec le score le plus élevé (Figure 39). Nos résultats globaux ont révélé que le pain enrichi en tourteaux présentait une plus grande

acceptabilité que le pain témoin et ceux enrichis en poudre des graines car ils améliorent les propriétés sensorielles des échantillons sans affecter l'arrière-goût du pain.

4.2.Analyse de la teneur en humidité des pains

La teneur en humidité est un paramètre clé utilisé pour déterminer la stabilité de conservation du pain ainsi que sa sensibilité aux infections microbiennes. La teneur en humidité du pain enrichi en graines et tourteaux du cumin et de carvi est indiquée sur la figure 40. Une augmentation significative de la teneur en humidité est obtenue dans les échantillons de pain enrichi par rapport au pain contrôle. La teneur en humidité du pain a augmenté de près de 6% et de 8% dans les échantillons fortifiés avec du poudre de graines et de tourteaux de cumin par rapport au pain contrôle, respectivement, et d'environ 8% et 10% dans le pain enrichi en poudre de graines et de tourteaux de carvi par rapport au pain contrôle, respectivement (Figure 40).

L'analyse de tous les échantillons a révélé que la fortification du pain a entraîné une augmentation significative de la teneur en humidité de la miette, ce qui peut être attribué à la rétention d'humidité plus élevée causée par l'introduction de la poudre de cumin et de carvi.

Une tendance similaire a été obtenue par Bansal *et al.* (2015) qui ont étudié l'effet de la fortification du pain avec la farine de soja [342].

La teneur en humidité du pain enrichi en tourteaux était supérieure à celle enrichie en graines dans les 2 cas, ce qui peut être due à la quantité substantielle de protéines et de fibres en raison du processus de délipidation. En outre, le pain avec de la farine de carvi montre une teneur en humidité plus élevée que le pain avec de la farine de cumin. Cette augmentation est probablement due à la teneur plus élevée en fibres dans le pain enrichi en farine de carvi, résultant alors par une plus grande capacité de rétention d'eau [346].

4.3.Analyse de la dureté des pains

La figure 40 liste le profil de dureté des échantillons analysés. La dureté des miettes de pain était positivement liée au niveau de fortification, une augmentation significative de la dureté a été observée. La dureté de la miette a augmenté plus de 2 fois dans du pain enrichi en farine de cumin (CuS6 et CuC6) et plus de 3 fois en pain enrichi en farine de carvi (CarS6 et CarC6) par rapport au pain témoin (C). Ces résultats sont en accord avec le travail de Das *et al.* (2013) qui ont étudié l'effet de la fortification du fenouil sur la fermeté du pain [343].

Cependant, le profil de dureté du pain de protéines enrichi en tourteaux était plus élevé que le pain enrichi en graines. L'augmentation de la dureté pourrait être due à une teneur en fibres plus élevée qui est généralement accompagnée d'une restriction de l'expansion des cellules de gaz, résultant d'une structure compacte de pain [355]. En outre, grâce à l'effet plastifiant de l'eau

dans le pain, l'augmentation de la dureté peut également être attribuée à l'augmentation de la teneur en humidité des échantillons de pain de protéines [356].

4.4.Analyse de la couleur des pains

La couleur est la première caractéristique qui attire les consommateurs pour toute acceptation des produits alimentaires. Les valeurs moyennes de la couleur du pain enrichi en graines et tourteaux du cumin et de carvi sont présentées dans le tableau 27. Nos résultats ont montré que l'addition des graines et de tourteaux conduit à des valeurs de luminosité nettement inférieures aux échantillons de pain, tandis que les paramètres de rougeur et de jaunissement sont significativement plus élevés par rapport au pain contrôle.

L'augmentation du niveau de substitution de 0 à 6% des graines et des tourteaux du cumin a entraîné une réduction de 16% et 7,75% de la luminosité (L*), respectivement. Les valeurs a* ont augmenté plus de 11 fois dans CuS6 et 6 fois dans CuC6 par rapport au pain contrôle. Les valeurs b* ont également augmenté d'environ 11% dans les échantillons CuS6 et CuC6 par rapport au pain contrôle. Une tendance similaire est observée dans le cas de l'addition des graines et des tourteaux de carvi (Tableau 27). Les résultats globaux ont montré que l'augmentation des niveaux de substitution s'accompagnait de l'augmentation des valeurs de L* et de la diminution des valeurs a* et b* conduisant alors à une coloration brune légèrement jaunâtre des pains. La différence de couleur totale (ΔE) est une combinaison de valeurs L*, a* et b* généralement utilisée pour illustrer la variation des couleurs du pain. Les valeurs de ΔE obtenues ont révélé que l'incorporation de cumin et de carvi entraînait un très grand changement de couleur (Figure 41). Nos résultats sont conformes aux résultats de Tarek-Tilistyak *et al.* (2015) où un pain plus foncé a été obtenu après l'addition de résidus de pressage des graines de lin [354].

En outre, une couleur de pain plus foncée est obtenue dans les échantillons enrichis en farine de tourteaux que ceux enrichis en farine de graines dans les 2 cas. Nos résultats montrent également que les échantillons de pain enrichis en farine de carvi sont plus bruns que ceux enrichis en farine de cumin (Tableau 27). En effet, le changement de couleur peut être attribué à la réaction de Maillard qui est une réaction de brunissement entre les acides aminés et les sucres, et aux différences de teneur en humidité entre les échantillons de pain qui influencent également la réaction de Maillard. La couleur marron de la farine du cumin et de carvi ajoutée a influencé la couleur finale des échantillons en donnant lieu à des pains plus foncés [357].

4.5.Teneur totale en phénols et activité antioxydante des pains

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires qui agissent comme des antioxydants en raison de leurs propriétés redox. La consommation d'aliments à haute teneur en phénols est fortement recommandée grâce à leurs effets favorables sur la santé puisqu'ils sont impliqués dans la prévention de nombreuses maladies telles que les cancers, le diabète et les maladies cardiovasculaires [358]. Les valeurs TPC des différents pains enrichis en farine de cumin et de carvi sont présentées dans la figure 42. Les résultats montrent que les échantillons de pain enrichis avaient un TPC significativement plus élevé que le pain contrôle. Le TPC de pain fortifié, quelle que soit la farine ajoutée, était plus de 2 fois élevé que le TPC de pain de contrôle. Cette augmentation peut être attribuée à la teneur élevée en phénols dans la farine de cumin et de carvi ajoutée s'accordant avec des études antérieures telles que l'ajout de lupins doux et de son de riz [359], [360]. Cependant, les échantillons de pain enrichis en farine de cumin présentaient des teneurs en phénols supérieures à ceux fortifiés avec de la farine de carvi, ce qui pourrait être attribuée à la teneur en phénols plus élevée dans les graines de cumin. De plus, le TPC des pains enrichis en tourteaux était inférieur à ceux enrichis en poudre de graines, en effet, le processus de délipidation est responsable de la perte de certains composés phénoliques lipophiles [348].

Le dosage de la capacité antioxydante équivalente de Trolox (TEAC) est une méthode rapide, simple et peu coûteuse utilisée pour déterminer la capacité antioxydante, elle mesure la capacité d'un composé à agir comme un radical libre ou un donneur d'hydrogène et, par conséquent, il est largement utilisé pour évaluer l'activité antioxydante des aliments à la fois pour les antioxydants lipophiles et hydrophobes [361]. Les valeurs TEAC des pains fortifiés sont présentées à la figure 42. Ces valeurs dépendent strictement du niveau de fortification et les différences entre le pain contrôle et le pain enrichi étaient statistiquement significatives.

Les valeurs de TEAC ont augmenté avec l'augmentation du niveau de fortification du cumin (CuS6 et CuC6) et de carvi (CarS6 et CarC6) environ 2 fois par rapport au pain contrôle. Les valeurs supérieures de TEAC signifient une plus grande activité antioxydante. nos résultats sont conformes à des études antérieures qui ont rapporté l'effet positif de la fortification du pain sur ses propriétés antioxydantes [343], [362]. Les coefficients de corrélation (R^2) de l'activité antioxydante totale (TEAC) et la teneur totale en phénol (TPC) du pain enrichi en poudre de graines et de tourteaux sont de 0,98 et 0,99 dans les deux cas, respectivement, ce qui correspond à plusieurs études antérieures [363], [364].

4.6.Valeurs nutritionnelles des pains

La teneur en éléments nutritifs calculés et les valeurs énergétiques des échantillons de pain fortifié sont donnés dans le tableau 27. Généralement, à mesure que le niveau de fortification augmentait dans toutes les formulations, la teneur en carbohydrates, protéines, fibres et matières grasses augmentait par rapport au contrôle. Cette quantité croissante de nutriments est responsable des valeurs d'énergie accrues observées dans tous les échantillons de pain enrichi par rapport au pain contrôle. Cependant, le taux de carbohydrates, de protéines et de fibres était plus élevé dans les échantillons de pain enrichis en tourteaux que ceux enrichis en poudre des graines. Tandis que la teneur en matières grasses était plus élevée dans le pain enrichi en graines en raison de la teneur en lipides inférieure dans les farines des tourteaux initiaux dans les deux cas. Ces résultats étaient attendus car la poudre de graines contient plus de lipides alors que les tourteaux proviennent des graines délipidées. Nos résultats sont conformes à l'enquête précédente sur l'effet de l'ajout de farine des graines de lin non-délipidées et délipidées sur le pain de blé [350].

4.7.Conclusions

Cette étude a révélé que l'ajout des graines de cumin et de carvi et de leurs tourteaux à différents niveaux montre un impact positif sur la qualité du pain ainsi que sur son acceptation globale. Cependant, concernant les propriétés organoleptiques, le pourcentage ne doit pas dépasser le 4% pour les graines entières de cumin et de carvi et le 6% pour leurs tourteaux. De plus, la fortification au cumin et au carvi est avantageuse en raison de l'augmentation de la valeur nutritionnelle avec des caractéristiques rhéologiques et sensorielles acceptables. En fait, l'apport journalier de fibres et d'huiles contenant des acides gras monoinsaturés offre de nombreux avantages pour la santé, tels que l'amélioration de la santé cardiovasculaire et du système digestif. On pourrait également conclure que la production de pain est une alternative idéale pour l'exploitation des tourteaux résiduels de la mono-vis des graines de cumin et de carvi.

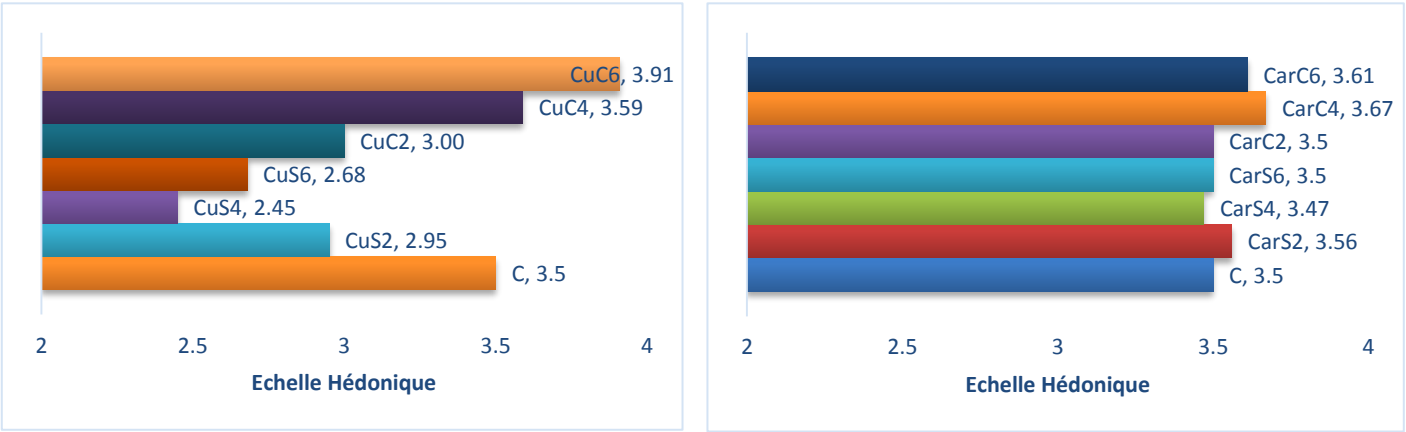


Figure 39 : Valeurs moyennes de l'acceptation globale des échantillons de pain enrichis en graines et tourteaux de cumin et de carvi

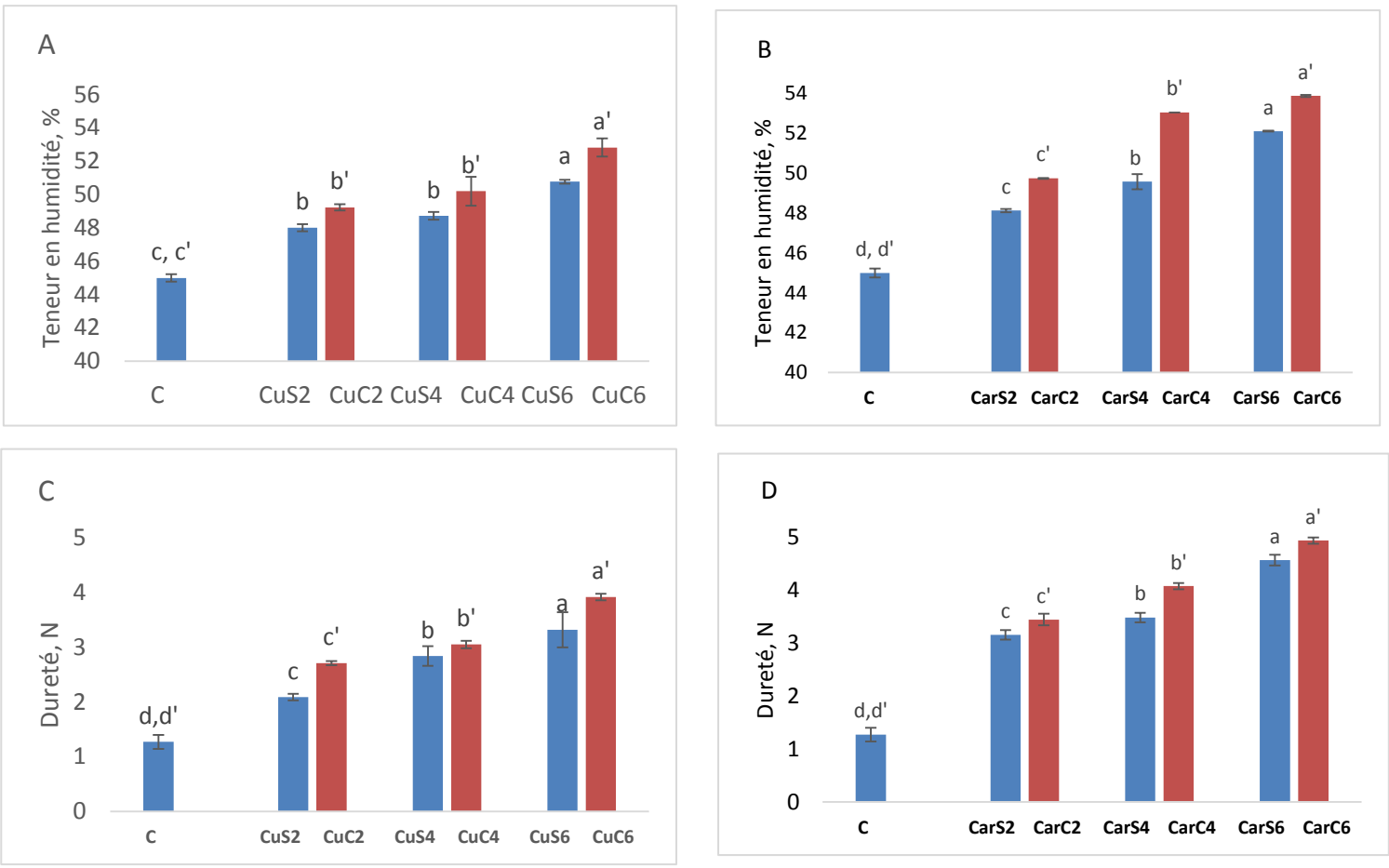


Figure 40 : Teneur en humidité (%) et dureté (N) du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin (A et C) et de carvi (B et D)

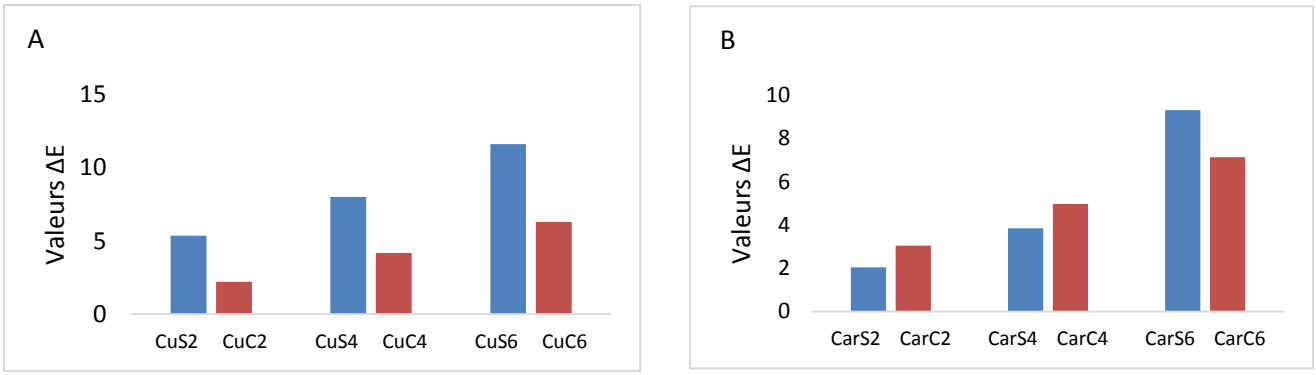


Figure 41 : Valeurs de différence totale de couleurs (ΔE) du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin (A) et de carvi (B)

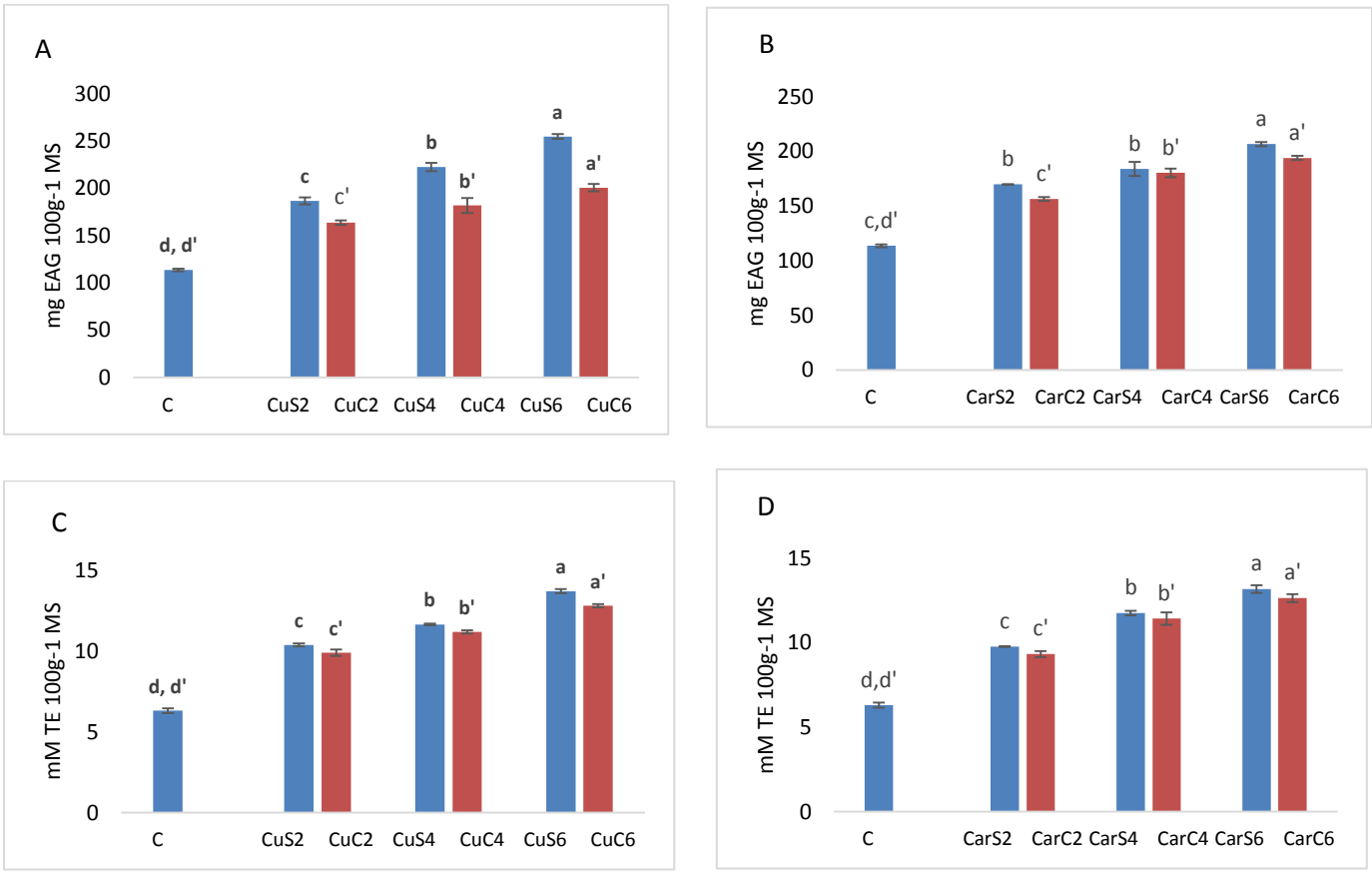


Figure 42 : TEAC (TE mmol/100 g MS), TPC (mg EAG100/g MS) du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin (A et C) et de carvi (B et D)

** Les colonnes marquées avec les mêmes lettres d'indice dans chaque histogramme ne sont pas significativement différentes (p> 0,05)*

Tableau 27 : Les abréviations utilisées dans la présente étude, l'analyse de la couleur des miettes et les valeurs nutritionnelles et énergétiques calculées des échantillons du pain enrichi en graines et tourteaux de cumin et de carvi

		Couleur			Valeurs nutritionnelles, g/100g				Valeurs énergétiques, $100g^{-1}$
	Abréviations	L*	a*	b*	Carbohydrates	Protéine	Fibre	Lipides	Kcal
C	Control	61.08^{a}±2.06	$0,47^{d}$±0,69	$20,32^{c}$±1,96	25,59	22,37	4,96	0,97	210,49
CuS2	2% de poudre de cumin	$55,79^{cd}$ ±0,52	$1,21^{cd}$±0,04	$20,56^{c}$±0,01	25,77	22,40	5,01	1,20	213,50
CuS4	4% de poudre de cumin	$53,77^{d}$ ±0,75	$3,59^{b}$±0,03	$21,19^{bc}$±0,09	25,95	22,42	5,06	1,42	216,38
CuS6	6% de poudre de cumin	$50,86^{e}$ ±0,89	$5,48^{a}$±0,65	$22,56^{ab}$±0,46	26,13	22,45	5,11	1,65	219,39
CuC2	2%de tourteau de cumin	$58,90^{ab}$ ±1,18	$0,90^{cd}$±0,01	$20,16^{c}$±0,79	25,93	22,48	5,05	1,09	213,55
CuC4	4%de tourteau de cumin	$57,69^{bc}$ ±0,14	$1,70^{c}$±0,39	$22,44^{ab}$±0,55	26,27	22,58	5,14	1,22	216,66
CuC6	6%de tourteau de cumin	$56,35^{bcd}$ ±0,12	$3,09^{b}$±0,05	$23,59^{a}$±0,46	26,60	22,69	5,22	1,34	219,66
CarS2	2% de poudre de carvi	$58,21^{b}$ ±0,07	$1,32^{d}$±0,11	$20,37^{d}$±$0,43^{b}$	25,82	22,42	5,24	1,14	213,70
CarS4	4% de poudre de carvi	$57,72^{b}$ ±0,27	$3,20^{b}$±0,09	$22,66^{c}$±$0,82^{b}$	26,04	22,47	5,51	1,31	216,85
CarS6	6% de poudre de carvi	$56,34^{b}$ ±0,30	$4,94^{a}$±0,77	$26,98^{a}$±$1,03^{a}$	26,26	22,52	5,78	1,48	220,00
CarC2	2%de tourteau de carvi	$59,03^{ab}$ ±0,13	$1,28^{d}$±0,31	$22,43^{bc}$±0,24	26,00	22,51	5,38	1,06	214,34
CarC4	4%de tourteau de carvi	$58,33^{b}$ ±0,81	$2,19^{c}$±0,08	$24,09^{bc}$±0,54	26,41	22,65	5,78	1,15	218,15
CarC6	6%de tourteau de carvi	$57,70^{b}$ ±0,38	$3,49^{b}$±0,04	$25,83^{ab}$±0,58	26,81	22,79	6,19	1,24	221,94

**Les valeurs marquées avec les mêmes lettres d'index dans les colonnes ne sont pas significativement différentes (p> 0,05).*

Chapitre III : Bio-raffinage des graines de chia : une étude préliminaire

Les huiles végétales sont utilisées à de nombreuses fins alimentaires et industrielles. Malgré la vaste gamme de sources d'huiles végétales, la consommation mondiale est dominée par des huiles de palme, de soja, de colza et de tournesol avec 38,1, 35,7, 17,8 et 18,2 millions de tonnes par an, respectivement [365]. Au cours des dernières années, il existe un développement parallèle d'espèces de plantes prometteuses sous-exploitées comme source d'huiles alimentaires. Beaucoup d'entre elles contiennent des quantités importantes d'huiles et/ou une forte proportion d'acides gras d'une importance médicale et industrielle. Les graines de chia ont été incluses dans l'alimentation humaine en raison des avantages pour la santé associés à leur composition. Dans ce contexte, l'huile végétale des graines chia a attiré beaucoup d'attention comme étant l'une des plus grandes sources botaniques d'acide linolénique. Cet acide gras appartient à la famille n-3 qui est essentielle pour la croissance et le développement normaux du corps humain et qui joue un rôle important dans la prévention et le traitement des maladies coronariennes, de l'hypertension, du diabète, de l'arthrite, d'autres maladies inflammatoires et les troubles auto-immuns et le cancer [366]. Plusieurs études sur les graines de chia ont principalement rapporté la teneur élevée en huile et la composition en acides gras des graines cultivées dans des conditions climatiques différentes dans divers endroits géographiques [8], [367]–[369]. L'extraction par solvant des graines de chia et certaines données limitées sur leur composition ont été également rapportées [369]–[372]. Néanmoins, peu d'informations sont disponibles sur l'influence du processus d'extraction sur le profil d'acides gras et les caractéristiques physico-chimiques de l'huile ainsi que les tourteaux résiduelles [365], [368], [373]. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier le rendement, la composition en acides gras et les caractéristiques physicochimiques des huiles de chia, ainsi que la qualité, l'activité biologique et les potentielles applications des tourteaux obtenus par différents méthodes d'extraction. Le schéma du bioraffinage appliqué est illustré dans la figure 43.

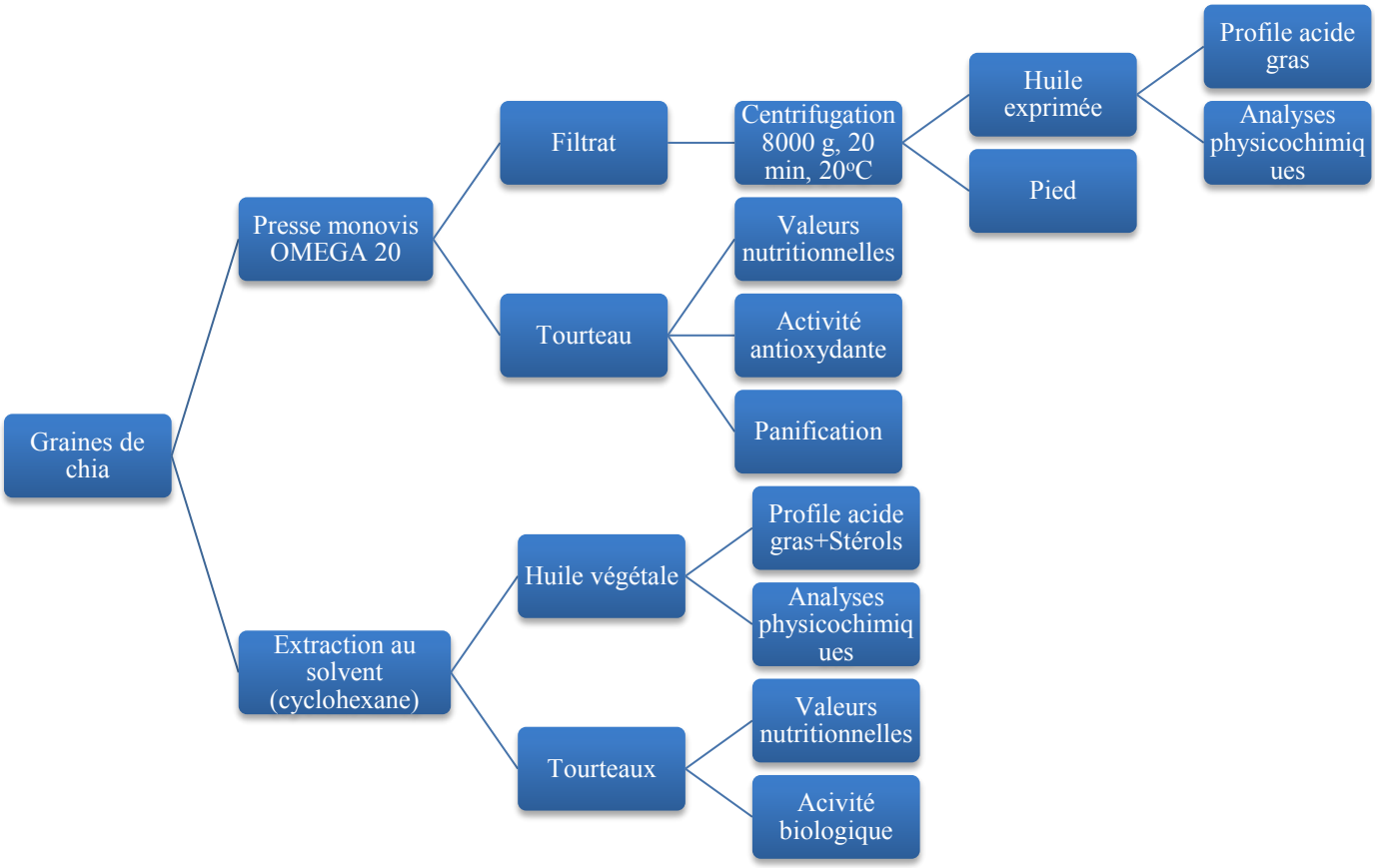


Figure 43 : Schéma du bioraffinage des graines de chia utilisé dans la présente étude

1.1 Effet des procédés d'extraction sur le rendement en huile des graines de chia

Il existe deux principaux types de procédés utilisés généralement pour l'obtention d'huile : physique et chimique. Étant donné que l'huile de chia est principalement utilisée comme aliment, les méthodes d'extraction doivent être compatibles avec les exigences de l'industrie alimentaire.

A cet égard, pour l'extraction au solvant (chimique) le cyclohexane est utilisé dans la présente étude pour extraire les huiles végétales, considéré comme un solvant moins toxique ayant un faible point d'ébullition, ce qui diminue la décomposition de l'huile [374]. Cependant, une préférence pour des méthodes plus vertes, obtenues sans solvant, pourrait être économiquement intéressante. L'expression mécanique est la méthode la plus ancienne utilisée pour l'extraction d'huile à partir de graines. C'est un processus physique, ou pressage, qui implique l'utilisation d'une puissance mécanique pour éliminer l'huile de la graine. Dans cette étude, la presse mono-vis est utilisée aussi pour l'extraction des graines de chia, c'est une technique sans solvant, on

s'attend alors à ce que l'huile obtenue ait une qualité globale supérieure. Ainsi, les résidus peuvent être valorisés dans les industries alimentaires [375]. D'autre part, on sait que l'extraction au solvant donne des niveaux élevés de phospholipides que le simple pressage, alors que l'huile pressée peut conserver un plus grand nombre de composés nutritifs, tels que les tocophérols. Les mêmes conditions de pressage utilisées dans le cas des graines d'Apiaceae sont également appliqués pour le pressage des graines de chia (Tableau 28).

Le rendement en huile obtenue par extraction au solvant est de 40,51%, alors que la teneur en huile obtenue par presse mono-vis est de 30,80% où le pourcentage de récupération d'huile est de 74,22% par rapport à la teneur en huile que la graine contient. Le rendement plus élevé des lipides dans l'extraction au solvant peut être dû à l'extraction de lipides neutres avec quelques pourcentages de lipides polaires. De plus il a été rapporté que, dans le processus d'extraction d'huile, l'extrait d'hexane contient généralement quelques pourcentages de phospholipides par rapport à l'expression mécanique [297]. Nos valeurs sont supérieures à celles obtenues antérieurement dans la littérature en utilisant différentes méthodes d'extraction. Ayerza *et al.* (1995) ont trouvé 32,3 à 38,6% obtenu par extraction au solvant des huiles de chia en différentes locations en Argentine [376]. Ixtaina *et al.* (2011) ont trouvé des rendements en huiles de 33,6% et 24,8% à partir de graines de chia en utilisant une extraction au solvant et la presse, respectivement [365]. Ixtaina *et al.* (2010) ont rapporté ~ 30% de rendement en huile de chia par extraction au CO_2 supercritique [377].

1.2 Effet des procédés d'extraction sur le profil d'acides gras de l'huile de chia

La connaissance du profil d'acides gras d'une huile est utile pour diriger son utilisation correcte par les industries chimiques, alimentaires et pharmaceutiques, et aussi la préoccupation actuelle pour la consommation des lipides dans le monde a soulevé la question de l'impact des acides gras individuels sur la santé. Les compositions chimiques des acides gras dans les extraits de chia sont présentées dans le tableau 29. En moyenne, les acides gras peuvent être classés dans le même ordre d'abondance dans les deux types d'extraction: acide linolénique> acide linoléique> acide palmitique> acide oléique> acide stéarique>acide palmitoléique> C18:1n7. Les acides gondoique et béhénique sont uniquement identifiés dans l'huile obtenue par extraction au solvant. Une teneur supérieure en acide linolénique est obtenue dans l'huile extraite par la presse. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans des études antérieures où l'acide gras principal identifié dans les huiles de chia était l'acide linolénique (64,5-69,3%) [369], (64,5-65,6%) [365], (61,68%) [378], (60,56%) [379]. Les acides

gondoique et béhénique sont également identifiés par Segura-Campos *et al.*(2014) dans l'huile de chia obtenue par extraction à l'hexane [157]. Les résultats confirment que l'huile de chia est la source végétale avec la teneur la plus élevée en acides gras essentiels quel que soit la méthode d'extraction utilisée, contenant plus de 60% d'acide α-linoléique et plus de 20% d'acide linoléique. Ces résultats ne sont comparés qu'aux graines de lin qui ont enregistré 58,8% d'acide α-linolénique et 14% à 16% d'acide linoléique [380].

Le pourcentage d'AGPI est plus élevé dans le processus d'extrusion en comparaison à l'extraction au solvant (Tableau 29). Les AGPI se composent de deux acides gras importants : l'acide gras oméga-6 et l'acide gras oméga-3, qui sont les composants principaux et reconnus pour la synthèse des vitamines dans le processus biologique [295]. Par conséquent, l'incorporation de l'huile de graines de chia dans l'alimentation serait très bénéfique en raison de la teneur élevée en AGPI qui ont été bien documentées pour fournir de nombreux avantages pour la santé. D'autre part, le rapport de n-3/n-6 des huiles de chia variait de 3,24 (solvant) à 3,40 (presse), ces valeurs sont en parallèle avec ceux obtenus précédemment (3,18 à 4,18) [365]. Ces valeurs étant nettement plus élevées que celles de la plupart des huiles végétales, par ex. huile de canola (0,45), huile d'olive (0,13), huile de soja (0,15) et huile de noix (0,20) [365]. Selon Guimarães *et al.* (2013), la détermination du rapport n-3/n-6 est importante en ce qui concerne l'évaluation des avantages potentiels pour la santé, car la consommation excessive de n-6 accompagnée de l'ingestion de faibles quantités de n-3 est un facteur de risque de troubles cardiovasculaires [381]. Pour maintenir un état sain, l'alimentation humaine doit fournir des rapports n-3/n-6 compris entre 1:5 et 1:10. Cependant, Martin *et al.* (2006) souligne la nécessité de réduire le taux n-3/n-6 dans les régimes modernes en raison des résultats cliniques [382].

1.2.1 Effet des procédés d'extraction sur la composition de stérol de l'huile de chia

La composition de phytostérol pour les huiles de chia est présentée dans le tableau 29. L'huile obtenue par extraction au solvant contient une quantité plus élevée de stérols (508,19 mg/100g d'huile) que l'huile obtenue par pressage (402,15 mg/100g d'huile). Ces résultats sont dans la gamme avec ceux rapportés par Ciftci *et al.* (2012) qui ont trouvé 413,2 mg/100g d'huile de chia [158]. Cinq stérols sont identifiés dans les deux huiles de chia. Le β-sitosterol étant le principal stérol dans ces huiles, il constituait 72,80 et 69,84% de tous les stérols dans les huiles extraites par solvant et par pressage, respectivement. La présence de β-sitostérol a été associée à la prévention du cancer de la prostate et du colon et peut aider à atténuer les symptômes et les problèmes d'écoulement urinaire causés par une augmentation de l'*hyperplasie bénigne de la prostate* (HBP) et de diminuer les taux de cholestérol (HDL) [383]. Le deuxième stérol majeur

est le campestérol. L'Δ5-avénasterol, le stigmastérol et le squalène sont identifiés également dans les huiles, mais à des faibles quantités. Cette même distribution a été rapportée par Ciftci *et al.* (2012) et Zanqui *et al.* (2014) mais ils n'ont pas identifié le squalène [158], [384]. Cependant, Álvarez-Chávez *et al.* (2008) ont trouvé des faibles quantités de squalène dans les huiles des différentes variétés de chia [385].

1.3 Effet des procédés d'extraction sur les paramètres d'oxydation de l'huile de chia

Le tableau 29 montre l'effet des procédés d'extraction des graines sur la stabilité à l'oxydation des huiles. Aucune différence significative n'a été trouvée entre les valeurs d'iode des échantillons analysés. Cependant, l'huile obtenue par pressage (197,16 g I_2/100g d'huile) montre un indice d'iode légèrement plus élevé que celui de l'huile extraite par solvant (192,15 g I_2/100g d'huile), ce qui peut être attribué au pourcentage d'AGPI plus élevée dans l'huile extraite au solvant. En fait, cette valeur de l'iode élevée dans les deux huiles est liée à la composition en acides gras riche principalement en acides gras polyinsaturés. Nos résultats sont en ligne avec ceux obtenus par Ixtaina *et al.* (2011) dans le cas des huiles de chia obtenues par extraction au solvant et par pression, mais avec des valeurs un peu plus élevés dans les deux cas (208,5-215,0 g/100g d'huile) [365]. Nos valeurs sont également dans l'ordre de celle obtenue par Segura-Campos *et al.* (2014): 193,4 g/100g d'huile [157]. Par contre, des valeurs plus faibles ont été trouvées dans l'huile de chia par Imran *et al.* (2016): 182,8-173,4 g/100g d'huile [153]. L'huile de chia montre une valeur de l'indice d'iode supérieure à celle trouvée dans le tournesol (118,1 g/100 g d'huile), et le soja (124-139 g/100 g d'huile) ainsi que celles rapportées dans de l'huile d'olive vierge (75-95 g/100 g d'huile) [157]. L'indice d'iode dans l'huile de chia pourrait être comparé à l'indice d'iode trouvé dans l'huile de lin (187 g/100 g d'huile) [380].

Les valeurs moyennes des acides gras libres variaient entre 1,32 et 4,16% dans les huiles extraites par solvant et par pressage, respectivement (Tableau 29), indiquant moins d'oxydation dans l'huile pressée. Ces valeurs sont dans la gamme de celles trouvées par Imrane *et al.* (2016) : 0,62-5,56% dans les huiles de chia [153]. De plus, nos résultats sont semblables à ceux rapportés par d'autres auteurs, qui ont constaté que les huiles de chia obtenues par extraction à l'hexane présentaient une acidité plus élevée que les huiles obtenues par pressage [365]. Cependant, les deux huiles contiennent des faibles teneurs en acides gras libres. L'huile de chia possède des composants bioactifs (tocophérols, polyphénols, myricétine, quercétine, kaempferol, acide chlorogénique et caroténoïdes) qui sont responsables de maintenir une bonne

stabilité à l'oxydation. La détérioration se produit par la rancidité résultant de l'oxydation qui se déroule sur les sites à double liaison dans les molécules de triacyleglycérol. Il ressort des études précédents qui montrent que le processus d'oxydation cause des grandes pertes économiques à l'industrie alimentaire et aux consommateurs alliés [386].

1.4 Composition nutritionnelle des graines de chia et l'effet des procédés d'extraction sur les tourteaux

La composition proximale des graines de chia est présentée dans la figure 45. Il s'agit de 0,56% en sucres solubles, 4,52% de matières minérales, 24,01% de protéines, 48,45% d'NDF et 32,47% d'ADF. Les valeurs obtenues sont en ligne avec celles rapportées dans la littérature. Segura-Campos *et al.* (2014) ont trouvé 4,58% de matières minérales et 24,11% de protéines [157]. Coelho *et al.* (2013) ont rapporté une plus faible teneur en protéines (19,6%) et 4,6% de matières minérales [387]. Des valeurs d'NDF et d'ADF supérieures ont été trouvées par Capitani *et al.* (2013) : 60,2% d'NDF, 42,6% d'ADF, 29,3% de protéines et 4,8% de matières minérale [7]. Nos résultats concernant les teneurs en NDF et ADF sont similaires à ceux trouvés par Bilalis *et al*. (2016) dans les graines de chia [388]. En outre, les niveaux élevés de protéines et de fibres font de la chia une bonne source de ces nutriments. En particulier, la teneur en protéines est plus élevée que dans d'autres cultures traditionnelles, par ex. blé, maïs, riz et avoine [387].

La sélection de la méthode d'extraction dépend essentiellement de la qualité de l'huile requise, des conditions expérimentales, des coûts et de l'impact environnemental recherchés. Mais aussi le tourteau résiduel est un sous-produit dans les procédés d'extraction, dont ses propriétés et ses applications potentielles dépendent de la méthode d'extraction utilisée. Dans la présente étude, les tourteaux résiduels de l'extraction des huiles par solvant et par pressage montrent une augmentation significative dans leurs teneurs en constituants nutritionnelles (protéines, sucres et matières minérales) et non-nutritionnelles (NDF et ADF) par rapport aux ceux trouvés dans les graines entières (non-délipidées) (Figure 45). Par contre, aucune différence significative n'est trouvée entre ces teneurs dans les deux tourteaux (Figure 45). Les échantillons ont montré un pourcentage élevé des différents constituants. Bien que la grande majorité des protéines individuelles présentes dans les graines matures aient des rôles métaboliques ou structurels, les graines contiennent également un ou plusieurs groupes de protéines qui sont présents en quantités élevées et qui servent à fournir un stock d'acides aminés pour utilisation pendant la germination et la croissance. Ces protéines de stockage sont particulièrement importantes car elles déterminent non seulement la teneur totale en protéines de la graine mais également sa

qualité pour diverses utilisations finales [389]. Le tourteau résiduel de l'extraction par solvant présente des teneurs en protéines et en matières minérales supérieures (41,11% et 8,89%, respectivement) à celui issu de l'extrusion (37,20% et 7,74%, respectivement). Cependant, les deux tourteaux montrent une teneur en protéines supérieure à celle correspondant aux tourteaux du canola et du lin (36,13 et 38,96% respectivement, [390]. Ces deux tourteaux peuvent être donc incorporés dans des régimes humains et mélangés avec d'autres grains pour produire une source de protéines plus équilibrée [9]. Nos obtentions sont en ligne avec ceux rapportés dans la littérature. Vazquez-Ovando *et al.* (2009) ont trouvé 32,9% de protéines et 7,1% de matières minérales dans les tourteaux de chia délipidés [391]. Capitani *et al.* (2012) ont montré que les tourteaux résiduels de l'extraction au solvant et du pressage contiennent 41,3% et 35,0% de protéines, respectivement et 7,2% et 6,2% de matières minérales, respectivement [368]. Les valeurs NDF et ADF ont été calculées à l'aide de la méthode Van-Soest. La valeur NDF représente le contenu de la paroi cellulaire, tandis que l'ADF représente la cellulose et la lignine. Nos résultats montrent que le contenu en ADF et NDF est positivement corrélé au pourcentage d'élimination de l'huile (Figure 45). Des valeurs élevés d'NDF (60,38-62,58%) et d'ADF (39,88-40,91%) sont obtenues suite à l'extraction des huiles du graines de chia (bien que la différence n'est pas statistiquement significative). Il a été démontré que la composante principale des fibres des graines de chia est la lignine qui est censée protéger les lipides insaturées dans la graine en construisant une structure forte et résistante. Nos résultats sont accord avec ceux obtenus par Capitani *et al.* (2012) dans les graines des chia extraites par solvant et par pressage [368].

1.5 Activités biologiques des tourteaux résiduels de l'extraction au solvant

L'extrait éthanolique du tourteau provenant de l'extraction au solvant a montré une capacité antioxydante modérée, la valeur TEAC a atteint 59,53 TE µmol/g extrait. Ce résultat est dans la gamme de la valeur rapportée par González-Jiménez *et al.* (2010) qui ont constaté que la capacité antioxydante de la fraction deshuilée est comprise entre 45,5 et 98,73 TE µmol/g [392]. Cette capacité antioxydante peut être liée à la teneur en phénols totaux. Une faible teneur totale en phénols (TPC) et en flavonoïdes (TFC) est trouvée dans les tourteaux analysés dans notre étude (8,26 mg EAG/g extrait et 2,61 mg Ru/g extrait, respectivement). Caudillo *et al.* (2008) ont signalé des valeurs de TPC similaires dans les graines de chia (8,8 mg EAG/g) [370]. Le contenu en TFC rapporté par Rivera-Cabrera *et al.* (2017) était de 1,02 mg EQ/g. Ce faible contenu peut être attribué au fait que l'huile de chia est une source riche de phénols et de flavonoïdes [393]. Les composés phénoliques présents dans les graines de chia ont une faible

polarité et sont donc plus facilement extraits dans des solvants moins polaires, ce qui indique que le contenu des antioxydants dans la graine chia sont de nature lipophile. Les principaux composés phénoliques présents dans l'huile de chia trouvés sont les acides chlorogènes et caféiques, la myricétine, la quercétine et le kaempferol. Il est intéressant de noter que la plupart des composés polyphénoliques présents dans l'huile de graines de chia ne sont pas présents dans d'autres graines oléagineuses [386], [394].

L'extrait éthanolique des tourteaux de chia n'a montré aucune inhibition contre toutes les souches bactériennes sauf contre l'*E.coli* (Tableau 30). En plus, son activité contre l'*E.coli* peut être classée comme forte en se référant à sa valeur CMI et le CMB (0,57 mg/ml). Il a été rapporté que les extraits peuvent être classés comme un inhibiteur fort pour les valeurs de MIC jusqu'à 500 µg/mL, tandis qu'un inhibiteur modéré est considéré pour les valeurs de MIC entre 600 et 1500 µg/mL, et enfin un faible inhibiteur est indiqué pour les extraits avec une valeur de MIC supérieure à 1600 µg/mL. Cependant, la faible activité antibactérienne des extraits des tourteaux peut être attribuée à la perte des composés phénoliques lors de l'extraction de l'huile. Il a été démontré que les composés lipophiles dans les graines de chia telles que l'acide chlorogénique, le kaempferol et la quercétine sont responsables de leur activité biologique [373].

Tableau 28 : Résultats expérimentaux de l'expression de l'huile des graines de chia par la presse monovis OMEGA 20

	Graines de chia
Conditions opératoires	
Diamètre de la buse (mm)	8
Distance buse/vis (cm)	2
T°C initiale	25
T°C finale	55
Masse des graines (g)	200
Filtrat	
Masse (g)	73,20
T_L (%)	75,36
T_P (%)	24,64
T_{TS}(%)	9,63
Rendement en huile (%)	
R_G	30,80
R_L	74,22

T_L : teneur en huile exprimée du filtrat, T_F : teneur en pied du filtrat, T_{TS} : teneur résiduelle en huile de tourteau, R_G : rendement en huile calculé par rapport à la graine, R_L : rendement en huile calculé par rapport à l'huile que la graine contient.

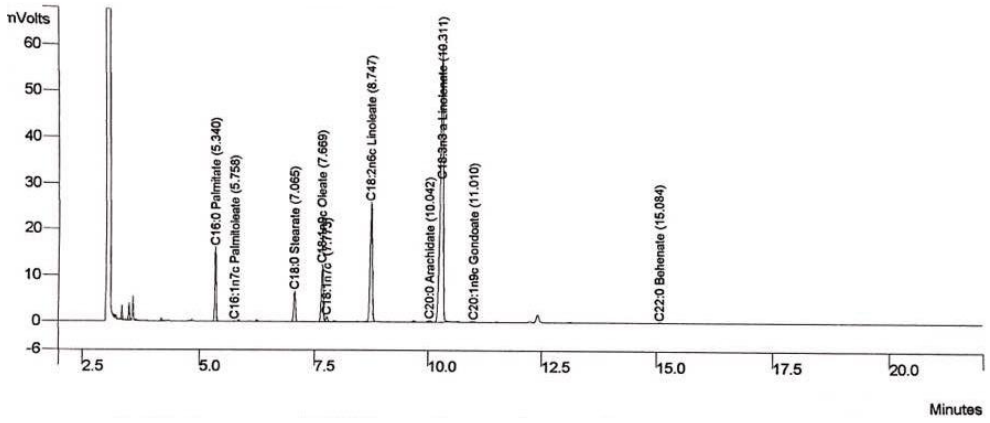
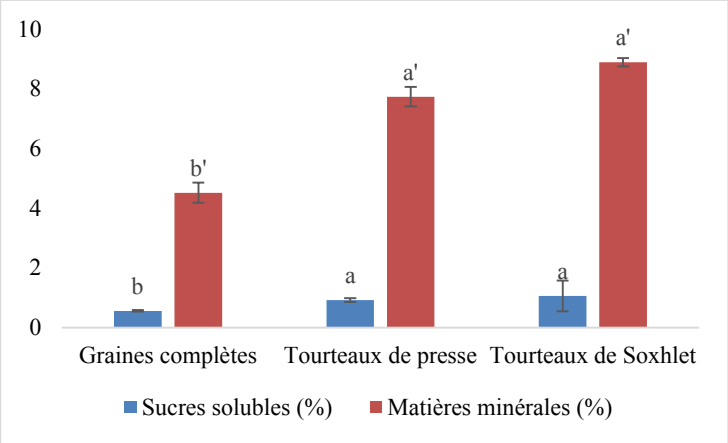


Figure 44 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines de chia

Tableau 29 : Comparaison entre la composition en acides gras et les propriétés chimiques des huiles des graines de chia obtenues par extraction par Soxhlet et par la presse mono-vis

	Extraction au solvant	Extrusion mono-vis
Profil acides gras (%)		
Acide palmitique (C16:0)	6,62^{a}±0,08	6,83^{a}±0,01
Acide palmitoléique (C16:1n7)	0,05^{a}±0,01	0,05^{a}±0,01
Acide stéarique (C18:0)	3,75^{a}±0,07	2,86^{b}±0,00
Acide oléique (C18:1n9)	7,69^{a}±0,17	5,64^{b}±0,10
C18:1n7	0,74^{b} ±0,01	1,03^{a}±0,00
Acide linoléique (C18:2n6)	19,00^{a}±0,23	18,90^{a}±0,00
Acide arachidique (C20:0)	0,38^{a}±0,01	0,15^{b}±0,01
Acide linolénique (C18:3n3)	61,50^{b}±0,56	64,44^{a}±0,01
Acide gondoique (C20 :1n9)	0,14±0,00	-
Acide béhénique (C22 :0)	0,05±0,01	-
AGMI	8,62	6,72
AGPI	80,50	83,34
AGS	10,80	9,84
n-3/n-6	3,23	3,40
Composition en stérols (mg/100g d'huile)		
Squalène	17,41^{a}±8,37	20,22^{a}±7,55
Campestérol	63,91^{a}±3,55	32,70^{b}±5,06
Stigmastérol	19,26^{b}±0,56	50,50^{a}±8,94
β-sitostérol	370,00^{a}±27,20	293,35^{a}±15,72
Δ5-avénasterol	37,61^{a}±3,12	23,38^{a}±5,11
Totale	508,19	420,15
Indice d'iode (g I_2/100g d'huile)	192,15^{a}±1.77	197,16^{a}±1,65
Profile glycéridique (%)		
Acides gras libres	4,16^{a}±0,08	1,32^{b}±0,07
Monoglycérides	0,49^{a}±0,01	0,21^{b}±0,07
Diglycérides	4,52^{a}±0,54	0,03^{b}±0,02
Triglycérides	90,80^{b}±0,62	98,41^{a}±0,17

$^{a-b}$ Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes



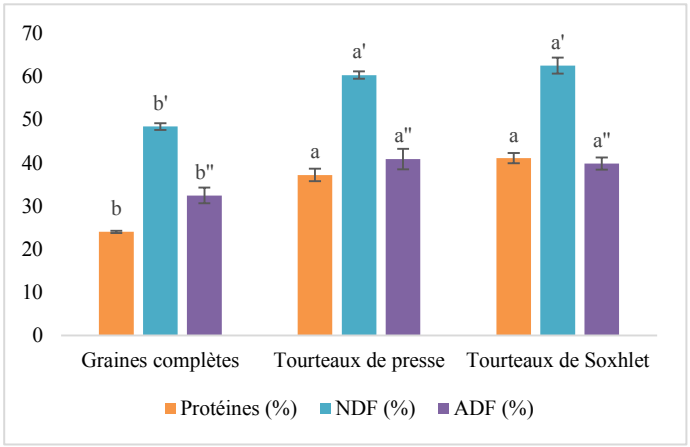


Figure 45 : Comparaison entre les teneurs moyennes en sucres solubles, matière minérale et protéine exprimées en pourcentages massique de matière sèche (% MS) ainsi que les pourcentages (% MS) de l'ADF et l'NDF dans les graines de chia non-délipidées et les tourteaux délipidées par solvant et par mono-vis

Tableau 30 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) des tourteaux issues de l'extraction au solvant des graines de chia

TPC (mg EAG/g extrait)		8,26±0,03
TFC (mg Ru/g extrait)		2,61±0,12
TEAC (TE µmol/g extrait)		59,53±2,08
CMI (mg/mL)	*S. aureus*	>0,57
	E. faecalis	>0,57
	S. epidermidis	>0,57
	E. coli	0,57
	P. aeruginosa	>0,57
CMB (mg/mL)	*S. aureus*	>0,57
	E. faecalis	>0,57
	S. epidermidis	>0,57
	E. coli	0,57
	P. aeruginosa	>0,57

1.6 Évaluation des attributs nutritionnels et technologiques du pain à base de blé entier enrichi en farine de Chia

Les technologues en alimentation travaillent toujours pour assurer les formulations parfaites qui pourraient favoriser les demandes croissantes des consommateurs des aliments fonctionnels plus naturels avec de multiples avantages pour la santé [395]. Les farines de céréales, principalement les farines de blé et de maïs, sont les aliments fortifiés typiques du monde entier. La fortification de la farine de blé vise à augmenter les valeurs nutritionnelles ainsi que les caractéristiques sensorielles du pain produit ou d'autres produits de cuisson [396]. Les pains

avec de la farine blanche raffinée sont généralement plus choisis par les consommateurs que ceux fabriqués à partir des graines entières. Cela peut être attribué à la présence du son dans les produits de farine de blé complets qui rendent leurs propriétés de texture moins attrayantes. Cependant, la consommation quotidienne du pain à graines entières est recommandée pour un meilleur mode de vie [397]. Il a été démontré précédemment que l'inclusion de nouveaux ingrédients dans les formulations de pâte de blé entier peut améliorer la qualité du pain et donc l'acceptabilité du consommateur [398]. À cet égard, le gluten vital qui est la partie de protéine insoluble obtenue à partir de farine de blé peut être utilisé dans des formulations de pain de blé entier. L'addition du gluten est généralement due à l'augmentation de la teneur en protéines et à l'amélioration de la tolérance de la pâte et de la structure en miettes du pain final [399].

D'autre part, depuis l'avis de l'Autorité européenne de sécurité des aliments sur la sécurité du chia en tant que 'novel' ingrédient alimentaire [400], un certain nombre d'études ont étudié l'ajout de graines de chia dans les formulations de produits commerciaux. Coelho *et al.* (2015) ont étudié l'effet de l'addition des graines et des résidus de chia sur les formules de pain blanc [401]. Steffolni *et al.* (2014) ont montré que la supplémentation des pâtes sans gluten avec des graines de chia produit des pains de meilleure qualité [402]. De plus, un régime alimentaire riche en chia a entraîné une augmentation du taux des acides gras oméga-3 et une réduction du taux de triacylglycérol chez le sérum de rat [403]. Il a été confirmé également que l'utilisation de graines broyées pourrait être plus bénéfique pour obtenir les avantages potentiels des composés bioactifs tels que les acides gras et les fibres [350]. Cependant, aucune étude antérieure n'a abordé l'effet de l'addition de graines de chia entières ou déshuilées sur la qualité du pain de blé entier. Nous avons démontré antérieurement dans notre étude que les tourteaux résiduels de l'extrusion mono-vis des graines de chia contiennent des teneurs élevées en protéines et en fibres, comparables aux autres graines oléagineuses utilisées dans l'industrie alimentaire. En fait, cette technique apparaît comme un choix idéal puisqu'elle donne lieu à des huiles de qualité supérieure en mettant en évidence des matières premières non toxiques renouvelables au lieu des déchets. L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la supplémentation de différents niveaux de poudre de graines de chia non-délipidées et délipidées sur la qualité du pain. On a utilisé du pain de blé entier avec du gluten de blé vital supplémentaire, les caractéristiques technologiques et nutritionnelles de toutes les formulations sont alors évaluées.

1.6.1 Analyse nutritionnelle du pain

Les teneurs en nutriments calculées de tous les pains enrichis sont données dans le tableau 31. En général, les propriétés nutritionnelles sélectionnées ont augmenté en fonction du taux croissant de fortification de chia dans les formulations. Les échantillons fortifiés avec des tourteaux du chia présentaient des teneurs en carbohydrates, protéines et fibres plus élevés que ceux enrichis en poudre de graines de chia. La teneur en fibres dans le pain enrichi avec 6% de tourteau de chia (Chic6) était la plus élevée, elle a augmenté de 17% par rapport au pain contrôle. Nos résultats sont conformes à ceux de Coelho *et al.* (2015) où la teneur en fibres du pain enrichi a augmenté de 19 % par rapport au contrôle [401]. Il a été rapporté qu'une consommation élevée de fibres alimentaires aide à prévenir et à réduire le risque de plusieurs maladies, y compris le diabète, l'obésité, les maladies cardiovasculaires et l'hypertension [404]. Une teneur plus faible en matières grasses est obtenue dans les échantillons enrichis en tourteaux de chia que ceux enrichis en poudre de graines de chia, ce qui était attendu car la poudre des graines contient plus de lipides que les tourteaux. Les valeurs plus élevées de l'énergie des échantillons contenant de la poudre de graines sont également dues à leur plus grande teneur en huiles. Des études antérieures ont montré que les sous-produits de chia constituent un ingrédient prometteur pour la production des aliments fonctionnels, y compris les biscuits, les barres, le pain et autres [368], [391].

1.6.2 Analyse de la teneur en humidité du pain

Les données de la figure 48 montrent que la teneur en humidité a considérablement augmenté avec l'augmentation du niveau de fortification avec la poudre de graines de chia et les tourteaux. Cela peut être attribué au fait que l'ajout de la farine de chia dans le pain conduit à une plus grande tenue de l'humidité de la miette. Ces résultats sont conformes aux études antérieures où une teneur en humidité plus élevée a été obtenue après l'ajout de farine de chia au pain [401], [405]. En outre, la teneur en humidité du pain enrichi a augmenté de 23,62% et 16,67% dans ChiC6 et ChiS6, respectivement par rapport au pain contrôle (Figure 48). Cette teneur en humidité plus élevée dans les échantillons enrichis en tourteaux que ceux enrichis en graines pourrait être due à la quantité plus élevée en fibres dans le pain contenant les tourteaux [406].

1.6.3 Analyse de la dureté du pain

Les propriétés texturales représentent une caractéristique importante pour définir la qualité, la douceur et la fermeté du pain [407]. La dureté du pain fortifié a diminué de façon constante à mesure que le niveau de chia augmentait périodiquement de 2 à 6% (Figure 48), en particulier

dans le pain enrichi en tourteaux de chia. Des résultats similaires ont été obtenus par Iglesias-Puig *et al*. (2011 et 2013) où la fermeté du pain avait tendance à diminuer après l'addition de chia [405], [408]. Ces résultats peuvent être attribués à la présence des hydrocolloïdes (mucilage) dans les graines de chia [160]. En fait, il a été prouvé précédemment que l'addition d'hydrocolloïdes dans les pâtes à pain se traduit par une réduction de leur dureté [409]. Cependant, différents paramètres peuvent affecter la texture finale du pain, y compris les conditions de cuisson (température et temps) et les composants du pain (fibres, protéines, amidon) [410], [411].

1.6.4 Analyse de la couleur du pain

Les valeurs de L* et b* ont diminué tandis que les valeurs de a* et ΔE* ont augmenté de manière significative avec l'augmentation du niveau de chia dans les formulations du pain (Tableau 31 et Figure 48). La couleur de la miette est passée alors du brun (C) au brun foncé (ChiS6 et ChiC6). Des résultats similaires ont été trouvés par Iglesias-Puig *et al.* (2013) et Coelho *et al.* (2014) où un pain plus foncé a été obtenu après l'addition des graines de chia [387], [405]. Le changement de couleur est normalement dû à la présence du pigment de chia qui est plus foncé que la farine de blé entier. La présence des composés phénoliques tels que l'acide caféique, l'acide chlorogénique, l'acide ferulique, l'acide p-coumarique et d'autres est responsable de la couleur foncée de la graine de chia. L'assombrissement du pain peut également être dû à une réaction chimique non-enzymatique telles que la caramélisation et la réaction de brunissement de Maillard entre les protéines de blé et le sucre ajouté qui produisent des composés colorés [412].

1.6.5 Analyse sensorielle du pain

Le goût et l'acceptabilité des consommateurs constituent une importante concurrence pour l'introduction d'un nouveau produit sur le marché. Les résultats de l'analyse sensorielle des échantillons de pain contenant différents niveaux de substitution de chia par rapport au contrôle sont présentés à la figure 49. La plupart des participants étaient des femmes (87,09%). L'analyse statistique a révélé qu'il n'y a pas de différence significative entre les échantillons de pain dans les attributs sensoriels globaux. Les scores sensoriels moyens variaient entre 3,39 et 3,73 (Figure 49). Cependant, les scores hédoniques des pains substitués étaient plus importants que le pain contrôle. Les échantillons avec de la farine de chia ajouté étaient généralement appréciés car leur score était supérieur à 3,5. Il faut tenir compte du fait que les panélistes ne se sont pas familiarisés avec le pain de blé entier contenant du gluten vital. Nos résultats sont en accord

avec ceux obtenus par Steffolani *et al*. (2014), où aucune différence significative dans l'acceptabilité globale n'a été obtenue entre le pain sans gluten enrichi avec 15% de farine de chia et le pain contrôle [402].

1.6.6 Analyse de contenu en phénols et de l'activité antioxydante du pain

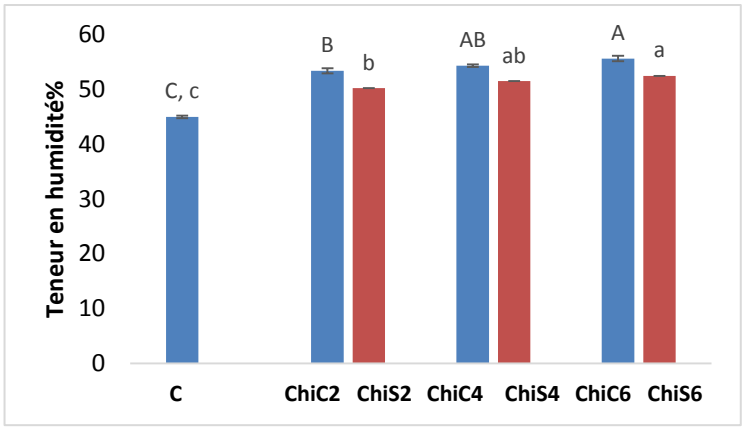
Les extraits de pain sont analysés pour leur teneur totale en phénol (TPC), les résultats sont exprimés en EAG par 100 g (MS). L'addition de chia a eu un impact positif sur les niveaux de ces produits phytochimiques dans tous les échantillons, les valeurs de TPC ont montré une variation significative avec l'ajout de la poudre de graines et du tourteau (Figure 48). Cependant, le contenu en phénol variait entre les échantillons enrichis en poudre de graines de chia et ceux enrichis en tourteaux. Le TPC du pain contenant les graines était constamment supérieur à celui des tourteaux sur toutes les valeurs de substitution. Les activités antioxydantes totales (TEAC) des pains sont exprimées en mM de Trolox par 100 g (MS) (Figure 48). Les résultats des tests antioxydants étaient conformes aux résultats du TPC où ils indiquaient les mêmes tendances. Le TEAC a augmenté de manière significative dans le pain fortifié par rapport au pain contrôle. Les pains enrichis en poudre de graines ont montré une activité plus élevée que ceux enrichies en tourteaux à différents niveaux. Cependant, ces résultats étaient attendus car les graines de chia non-délipidées sont considérées comme une source potentielle d'antioxydants en raison de la présence de polyphénols, y compris les acides chlorogène et caféique, la myricétine, la quercétine et le kaempferol [413][413][413][412][402]. Nos résultats sont en accord avec Chlopicka *et al.* (2012) qui ont constaté que la fortification du pain avec des pseudo-céréales augmentait le potentiel antioxydant du pain obtenu [414]. El-Demery *et al.* (2015) ont également obtenu une activité antioxydante plus élevée dans le pain enrichi en graines de lin non-délipidées que celles enrichies en tourteaux délipidés [350].

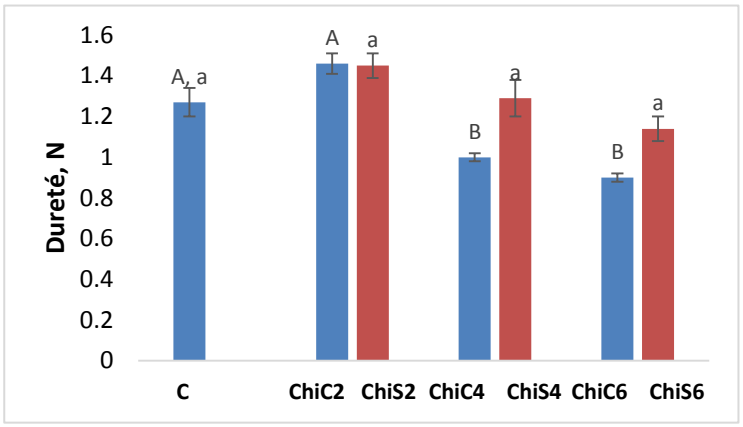


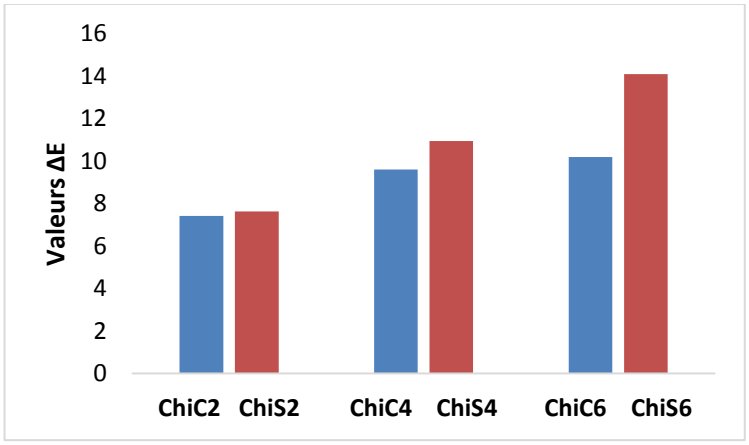
Figure 46 : Croûte et miette des différents pains enrichis en poudre de graines et tourteaux de chia

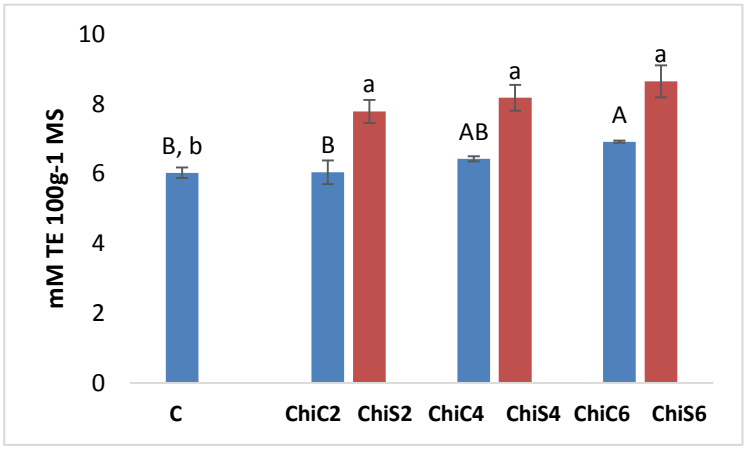


Figure 47 : Analyses rhéologique et sensorielle des pains enrichi en poudre de graines et des tourteaux de chia









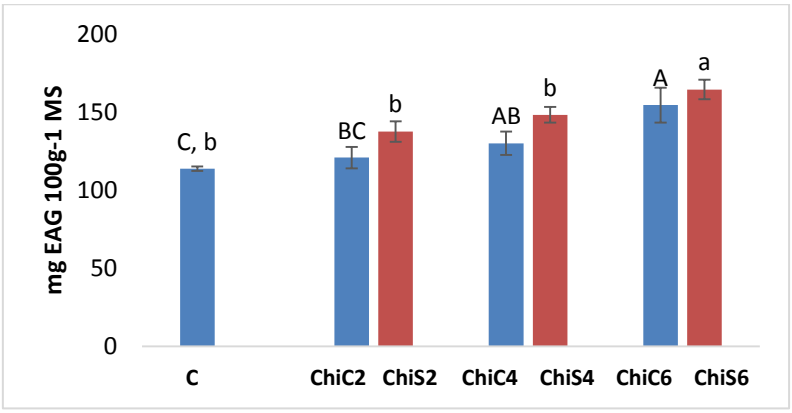


Figure 48 : Teneur en humidité (%), dureté (N), valeurs ΔE, TEAC (TE mmol/100 g MS) et TPC (mg EAG100/g MS) des échantillons de pain enrichi en poudre de graines et tourteaux de chia

Tableau 31 : Les abréviations utilisées dans la présente étude, l'analyse de la couleur des miettes et les valeurs nutritionnelles et énergétiques calculées des échantillons de pain enrichi en graines et tourteaux de chia

		Couleurs			Valeurs nutritionnelles, g/100g				Valeurs énergétiques, $100g^{-1}$
	Abréviations	L*	a*	b*	Carbohydrates	Protéines	Fibres	Lipides	Kcal
C	Contrôle	$61,08^{a}\pm 2,06$	$0,47^{d}\pm 0,69$	$20,32^{a} \pm 1,96$	25,59	21,37	4,96	0,97	210,49
ChiS2	2% de la poudre des graines	$54,00^{b} \pm 1,73$	$1,54^{c}\pm 0,04$	$17,68^{a}\ ^{b}\pm 0,79$	25,75	21,63	5,07	1,29	223,19
ChiS4	4% % de la poudre des graines	$51,88^{b} \pm 0,09$	$2,18^{c}\pm 0,21$	$14,65^{b} \pm 0,01$	25,92	21,61	5,18	1,61	235,77
ChiS6	6% % de la poudre des graines	$48,84^{b} \pm 1,89$	$4,30^{b}\pm 0,18$	$14,48^{b} \pm 0,07$	26,08	21,60	5,29	1,92	248,41
ChiC2	2% du tourteau	$54,47^{b} \pm 0,32$	$3,84^{b}\pm 0,41$	$20,33^{a} \pm 0,91$	26,04	21,74	5,20	1,01	221,45
ChiC4	4% du tourteau	$52,55^{b} \pm 0,20$	$4,67^{b}\pm 0,01$	$18,99^{a} \pm 1,28$	26,49	21,83	5,43	1,06	232,41
ChiC6	6% du tourteau	$52,69^{b}\pm 1,30$	$5,99^{a}\pm 0,44$	$18,56^{a} \pm 0,35$	26,94	21,92	5,66	1,11	243,37

**Les valeurs marquées avec les mêmes lettres d'index dans les colonnes ne sont pas significativement différentes (p> 0,05).*

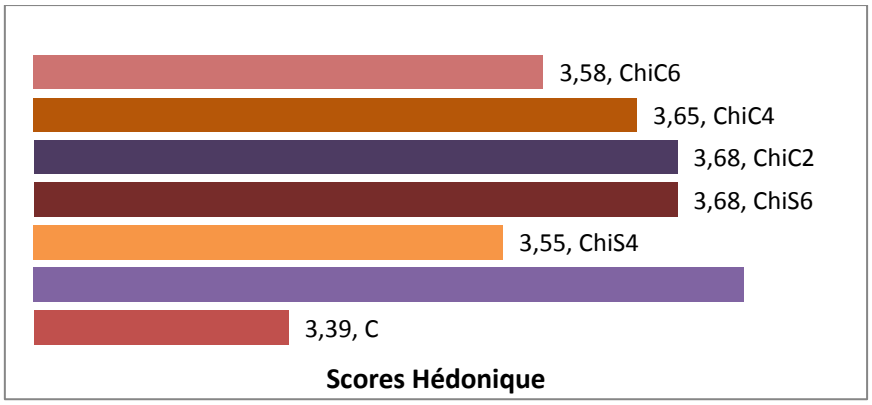


Figure 49 : Valeurs moyennes de l'acceptation globale des échantillons de pain enrichis en graines et tourteaux de chia

1.7 Conclusions

- La production d'huiles végétales à partir des graines de chia a été effectuée par extrusion et par extraction au cyclohexane. Comme prévu, les huiles obtenues par pressage montrent une meilleure qualité globale alors que l'extraction par solvant donne lieu à un rendement plus élevé en huile.
- L'huile de chia constitue une source importante d'acides gras ω-6 et ω-3.
- L'élimination des lipides des graines peut avoir des effets bénéfiques (la prévention des réactions oxydatives et autres). L'huile extraite peut être utilisée à d'autres applications, les tourteaux délipidés peuvent être commercialisés sous forme de produits à faible teneur en lipides ou à faible teneur en calories.
- Une activité antioxydante modérée et une faible activité antimicrobienne ont été exposées par les extraits des sous-produits de chia.
- Avec toutes ces caractéristiques, les graines de chia et les tourteaux peuvent être utilisés comme émulsifiants et stabilisants en raison de leur teneur élevée en fibres et comme ingrédient pour les produits sans gluten et à faible teneur en sucre. Ils peuvent être utilisés également pour l'enrichissement des produits, comme les cookies, les céréales et la boulangerie.
- Le pressage offre la possibilité d'utiliser le résidu de gâteau avec des coûts initiaux et opérationnels relativement faibles et produit de l'huile non contaminée.
- Cette étude a également montré que la supplémentation en pain de blé entier avec différents niveaux de poudre de graines de chia et des tourteaux donne du pain avec une activité antioxydante plus forte. Le pain enrichi présentait également des valeurs nutritionnelles plus élevées et une meilleure qualité globale, en particulier lorsqu'il était enrichi par des tourteaux au chia. Ces résultats peuvent contribuer au développement d'un pain de blé fonctionnel commercial amélioré pour une valorisation efficace des graines et des résidus de chia.

Chapitre IV : Caractérisation des graines d'amarante en tant qu'une source de squalène végétale

À l'heure actuelle, l'amarante est cultivée dans de nombreux pays de l'Amérique, de l'Asie du Sud-Est et en Afrique. La Fondation nationale des États-Unis l'a identifié comme l'une des six plantes ayant une culture plus prometteuse [415]. Les plantations sont également situées dans de nombreux pays européens depuis le début des années 1990. L'amarante constitue avec le quinoa, le sarrasin et le millet la famille des pseudo-céréales. Ce sont des dicotylédones (contrairement aux plantes reconnues comme vraies céréales et qui sont des plantes monocotylédones). En raison de leur composition chimique, les graines de ces plantes, tout comme les céréales, sont utilisées pour la nutrition humaine [416]. En fait, les consommateurs et les agriculteurs sont de plus en plus intéressés par cette plante non conventionnelle. Les graines d'amarante sont une source en minéraux, acides gras essentiels et vitamines [417]. Elles sont également une source riche de substances insaponifiables notamment: le squalène et les stérols [418]. En outre, l'amarante a une teneur en protéines plus élevée que la plupart des céréales avec une teneur significative en lysine et un niveau acceptable de tryptophane et de méthionine, qui se trouvent en faible concentration dans les céréales et les légumineuses [417]. Le prix élevé des graines d'amarante empêcherait probablement son utilisation en tant que source unique de squalène, mais il est possible que l'huile soit obtenue comme sous-produit dans la préparation des tourteaux délipidés d'amarante [11]. Le but de cette étude est de comparer le profil acides gras et le contenu du squalène et en phytostérols dans les huiles d'amarante extraites par 2 méthodes différentes. La composition des graines et des tourteaux délipidés est aussi investiguée ainsi que l'activité biologique des tourteaux (Figure 50).

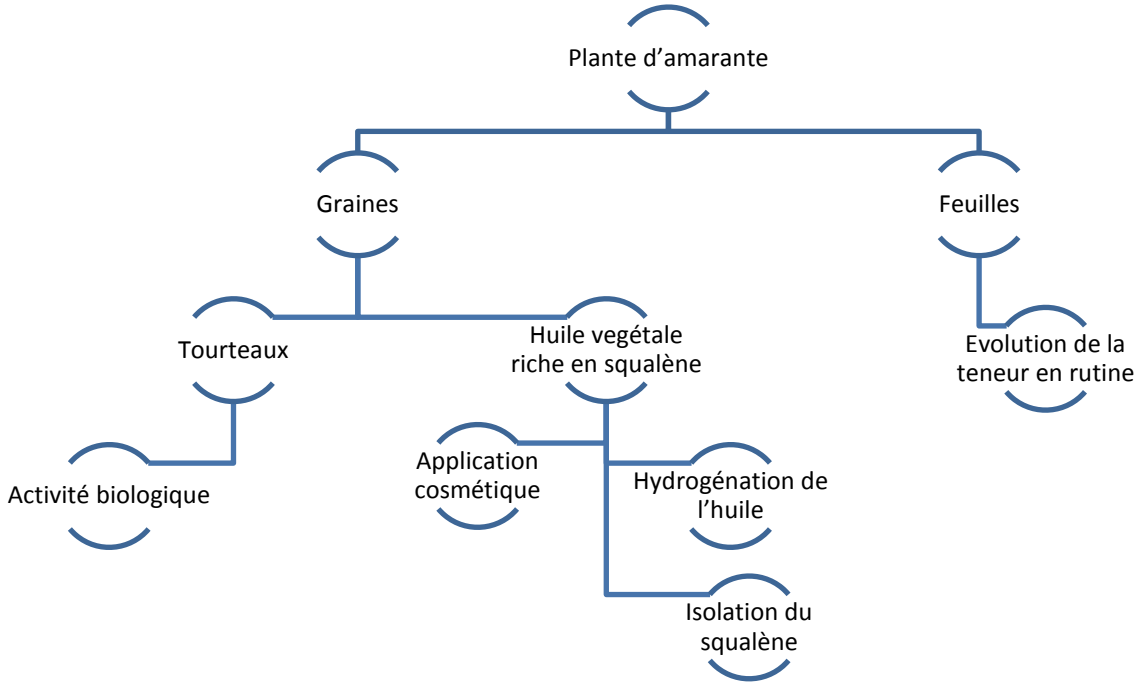


Figure 50 : Schéma du bioraffinage de la plante d'amarante appliqué dans la présente étude

1.8 Composition en acides gras et insaponifiables dans les graines d'amarante

Les huiles des graines d'*Amaranthus cruentus* obtenues par extraction au solvant et extraction supercritique de CO_2 sont analysées pour leur composition en acides gras et les résultats sont illustrés dans le tableau 32. Une différence significative est généralement observée entre les teneurs des différents acides gras obtenues par les deux méthodes d'extraction. L'acide linoléique est le principal acide gras identifié dans les deux huiles analysées. Des teneurs similaires en cet acide gras ont été obtenus par Ogrodowska *et al.* (2014) et Singhal & Kulkarni (1990) : 47,0 et 46,7%, respectivement [416], [419]. Un contenu beaucoup plus faible a été déterminé par León-Camacho *et al.* (2001), 38,2%, Gamel et al. (2007), 40,0%, et Palombini *et al.* (2013), 38,02% [11], [171], [417]. Alors que Becker *et al.* (1981) et Lyon et Becker (1987) ont trouvé des contenus plus élevés, 51,4 et 62,1% respectivement [420], [421]. L'acide linoléique est un acide gras essentiel qui joue un rôle primordial dans la nutrition humaine, la prévention des maladies et la maintenance d'une peau saine. Des teneurs élevés en acides oléique et palmitique sont également obtenues dans les deux huiles étudiées. Ces résultats sont comparables à ceux apportées dans la littérature. Gamel *et al.* (2007) ont trouvé 19,4 et 32,9% d'acides oléique et palmitique, respectivement, dans l'huile de graines *d'A. cruentus* [11]. Ogrodowska *et al.* (2014) et Becker *et al.* (1981) ont obtenu (23.4 et 24,6%) et (20,3 et 19,4%)

d'acides oléique et palmitique, respectivement [416], [420]. Il a été rapporté que les huiles riches en acide oléique ont des effets bénéfiques sur le traitement du cancer, des maladies auto-immunes et inflammatoires, en plus de leur capacité à faciliter la cicatrisation des plaies [422]. L'acide palmitique est une composante importante à la fois de la barrière cutanée et de la couche acide de la peau et, conjointement avec les céramides et le cholestérol, il protège la peau contre les substances pénétrantes de l'extérieur. Il est également stable contre l'oxydation [423]. Des faibles teneurs en acide stéarique sont obtenus (~4%), ce qui confirme les données rapportées par Berganza *et al.* (2003), qui ont déterminé la teneur en acide stéarique entre 3,05% et 3,80% [424] et par Ogrodowska *et al.* (2014) (4.16%) [416]. D'autres acides sont trouvés en traces dans les deux huiles comme les acides myristique et linolénique. En revanche, les acides palmitoléique, gondoique et béhénique n'ont été détectés que dans l'huile extraite par solvant. L'acide béhénique a été trouvé par Palombini *et al.* (2013) dans l'huile d'amarante [171]. Des traces des acides gondoique et béhénique étaient également présents dans l'huile analysée par Hlinková *et al.* (2013) [425]. L'huile extraite par solvant montre une teneur totale en AGMI plus élevée que celle obtenue par extraction supercritique de CO_2. Des résultats opposés sont obtenus concernant le contenu total en AGPI (Tableau 32). Ces différences peuvent être référées à la méthode d'extraction, mais aussi à l'effet du génotype. De plus, l'année de culture, y compris l'effet de l'environnement ainsi que les facteurs de stress abiotiques, tels que les précipitations, la sécheresse et la température peuvent altérer significativement les taux d'acides gras dans les graines d'*A. cruentus* [425].

Le tableau 32 montre le contenu du squalène et des phytostérols dans les graines d'*Amaranthus cruentus*. Le squalène est un composé terpénoïde omniprésent dans la fraction insaponifiable dans pratiquement toutes les huiles végétales. Bien que dans la majorité d'entre elles, il se trouve en quantités infimes ou traces. Seules les graines d'amarante constituaient une source riche de squalène. Dans notre étude, la plus haute teneur en squalène est trouvée dans l'huile obtenue par extraction supercritique du CO_2. Cependant, les résultats mentionnés sont significativement différents. Ces résultats sont conformes aux constatations antérieures. Czaplicki *et al.* (2012) ont obtenu une teneur en squalène plus élevée par extraction supercritique (6,95 g /100 g d'huile) que celle issue de l'extraction par solvants organiques (6,00 g /100 g d'huile) dans les graines d'*A. cruentus* [172]. Gamel *et al.* (2007) ont déterminé la quantité de squalène (4,8%) dans l'huile extraite en utilisant la méthode de Soxhlet [11]. Berganza *et al.* (2003) ont obtenu des valeurs similaires, entre 2,26% et 5,90%, pour l'huile extraite avec de l'hexane à partir de différentes variétés de graines d'*A. cruentus* [424]. De plus, Ogrodowska *et al.* (2014) et Singhal & Kulkarni (1990) ont trouvé 5662 et 4884 mg/100 g de squalène, respectivement [416], [419].

Les stérols sont probablement les plus importants des composants mineurs et constituent la partie majeure de la matière insaponifiable de la plupart des huiles végétales. Comme il est présenté dans le tableau 32, les stérols dominants dans les graines d'amarante sont le β-sitostérol et le Δ7-ergostérol suivi par le Δ7-avénastérol. Bien que le contenu de ces stérols dominants ne soit pas significativement différent dans les deux huiles, des stérols minoritaires (Δ5-avénastérol, gramistérol et cycloarténol) ne sont pas détectés dans l'huile obtenue par extraction supercritique. En outre, des teneurs faibles en campestérol, stigmastérol, citrostadiénol et autres sont trouvées dans les deux huiles d'amarante. Tout en comparant les résultats de notre recherche concernant la composition stérolique de l'huile d'amarante avec l'application des méthodes utilisées jusqu'à présent, on trouve que l'identification des stérols est discutable. Grajeta (1997) a trouvé que le spinastérol est majoritaire, il variait de 46 à 54% de la teneur totale en stérols [426]. L'α-spinasterol et le sitostérol étaient les stérols dominants identifiés par Czaplicki *et al.* (2012) dans les graines d'*A.cruentus* [172]. Ologunde *et al.* (1992) ont montré que le sitostérol, le Δ5-avénastérol et le stigmastérol sont les composants majoritaires de l'huile d'amarante [427]. Marcone *et al.* (2004) ont rapporté qu'ils ont observé la présence de seulement β-sitostérol, stigmastérol et campestérol dans différentes variétés de graines d'amarante [428]. León-Camacho *et al.* (2001) ont constaté que le principal phytostérol entrant dans la composition de l'huile d'amarante était le clérosterol [417].

1.9 Composition nutritionnelle des graines d'amarante et des tourteaux

La teneur en huile végétale extraite par solvant est de 6,14%, ce qui correspond aux résultats antérieurs qui ont rapporté des teneurs en huiles dans les graines d'*A.cruentus* entre 4,9 et 8,1% [11], [420], [424]. Cependant, Berganza *et al.* (2003) ont indiqué que les différences dans les contenus lipidiques entre les locations n'étaient pas statistiquement différentes et que cette variabilité semble être plus due à la composition génétique de la plante qu'à d'autres facteurs[424].

En raison de la délipidation, les teneurs en matières minérales, en protéines, en sucres et en fibres (NDF) du tourteau ont augmenté d'une manière significative (Tableau 32). Des rapports antérieurs d' Chavez-Jauregui *et al.* (2000) et Shevkani *et al.* (2014) ont montré des changements similaires dans les graines d'*Amaranthus caudatu*s et d'*Amaranthus hypochondriacus*, respectivement [429], [430]. Cependant, les teneurs obtenues sont comparables à celles présentées dans la littérature dans les grains d'*A.cruentus*. Les teneurs en protéines trouvées antérieurement varient entre 14,1 et 20,9% [171], [431]. Alors que les teneurs en matières minérales sont entre 2,32 et 4,72% [429], [432]. Colmenares *et al.* (1990)

ont trouvé 4% des sucres solubles dans les grains d'*A. cruentus* [431]. Les teneurs d'NDF et d'ADF rapportées par Amare *et al.* (2016) sont (7,08-14,79%) et (5,49-14,15%), respectivement [433].

1.10 L'activité biologique du tourteau d'amarante

La quête d'antioxydants naturels pour les utilisations alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques est devenue un défi majeur de recherche industrielle et scientifique au cours des 20 dernières années. Récemment, les grains d'amarante ont attiré l'attention non seulement pour leurs utilisations dans des fins alimentaires communes mais aussi dans le régime alimentaire des personnes atteintes de maladie cœliaque ou d'allergies aux céréales classiques et qui maintiennent un régime strict sans gluten [184]. De plus, plusieurs études ont montré le potentiel des huiles et des graines d'amarante en tant qu' source d'ingrédients naturels avec des propriétés antioxydantes, antibactériennes [169], [181], [184], [185]. Cependant, seules quelques études ont porté sur l'activité biologique des résidus restants après extraction des huiles. Les objectifs de la présente étude est d'étudier les teneurs totales en phénols et en flavonoïdes, l'activité antioxydante ainsi que l'activité antibactérienne des tourteaux des graines d'amarante. Les résultats sont illustrés au tableau 33. Les valeurs de TPC et TFC dans l'extrait éthanolique du tourteau de l'*A.cruentus* sont de 5,23 mg EAG/g extrait et 133 µg Ru/g extrait, respectivement. Ces teneurs sont dans la gamme des valeurs indiquées dans la littérature, qui variaient pour le TPC de 0,15 à 5,24 mg EAG/g [12], [414], [434], et pour le TFC de 65 à 253 µg/g [414], [435]. De plus, l'extrait du tourteau a montré une bonne capacité à réagir avec les radicaux libres de DPPH et de les convertir en produits stables. La valeur TEAC est de 8,33 TE µmol/g extrait, cette valeur est plus élevée que celles trouvées antérieurement dans les graines et les tourteaux d'*A.cruentus* (1,6 et 4,0 TE µmol/g) [434]. En effet, Pazinatto *et al.* (2013) ont trouvé que les graines complètes et les tourteaux d'amarante ont montré une capacité antioxydante similaire, ce qui suggère que la réduction des composés lipophiles n'affecte pas leur capacité antioxydante [434].

Les résultats de l'activité antibactérienne de l'extrait éthanolique des tourteaux de l'amarante sont présentés dans le tableau 33. Aucune activité n'a été observée contre les souches étudiées, toutes les concentrations utilisées étaient hors de portée. Des concentrations plus élevées d'extraits sont nécessaires pour inhiber l'activité de ces bactéries. L'absence d'activité peut être due à l'élimination de l'huile. En fait, il a été démontré que la matière insaponifiable, y compris le squalène et les stérols, est responsable de l'activité antibactérienne des grains d'amarante [436], [437]. Cependant, Chaturvedi *et al.* (2013) ont trouvé que l'extrait de malt de

l'*A.cruentus* peut être considéré comme un agent antibactérien modéré contre les agents pathogènes alimentaires [185].

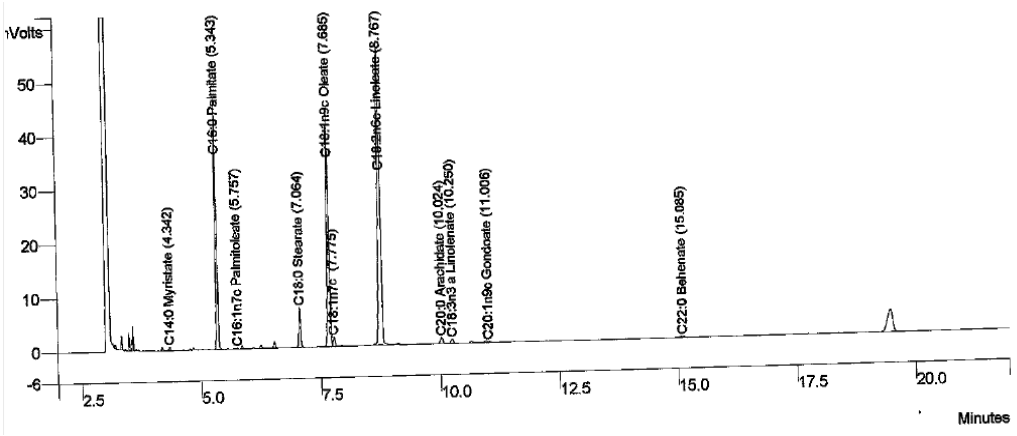


Figure 51 : Chromatogramme des acides gras de l'huile végétale des graines d'amarante

Tableau 32 : Comparaison entre la composition en acides gras et en stérols des huiles d'amarante obtenues par extraction supercritique CO_2 et par Soxhlet, ainsi que la composition chimique des graines d'amarante et de leurs tourteaux résiduels

	Extraction Soxhlet	Extraction CO_2
Profil acides gras (%)		
Acide myristique (C14 :0)	$0,27^{a}$±0,01	$0,26^{a}$±0,01
Acide palmitique (C16:0)	$19,20^{b}$±0,03	$20,25^{a}$±0,03
Acide palmitoléique (C16:1n7)	0,07±0,01	-
Acide stéarique (C18:0)	$4,15^{a}$±0,04	$4,07^{a}$±0,03
Acide oléique (C18:1n9)	$28,61^{a}$±0,01	$23,48^{b}$±0,09
C18:1n7	$1,17^{a}$±0,01	$1,25^{a}$±0,03
Acide linoléique (C18:2n6)	$44,24^{b}$±0,12	$48,60^{a}$±0,10
Acide arachidique (C20:0)	$0,95^{a}$±0,02	$0,85^{b}$±0,01
Acide linolénique (C18:3n3)	$0,55^{b}$±0,04	$1,17^{a}$±0,02
Acide gondoique (C20 :1n9)	0,18±0,01	-
Acide béhénique (C22 :0)	0,41±0,01	-
AGMI	30,03	24,73
AGPI	44,79	49,77
AGS	24,98	25,43
Composition en stérols (mg/100g d'huile)		
Squalène	$4909,11^{a}$±434	$5311,24^{a}$±669
Campestérol	$30,77^{a}$±7,64	$28,81^{a}$±7,16
Stigmastérol	$48,84^{a}$±5,59	$11,65^{b}$±1,73
B-sitostérol	$786,20^{a}$±56,10	$766,25^{a}$±7,58
Δ5-avénastérol	21,13±4,99	-
Δ7-ergostérol	$501,30^{a}$±41,60	$430,70^{a}$±61,30
Δ7-avénastérol	$275,90^{a}$±22,20	$334,80^{a}$±39,80

Gramistérol	50,81±5,03	-
Citrostadiénol	81,45[a]±7,25	109,35[a]±8,12
Cycloarténol	12,72±0,49	-
Méthylène cycloartanol	26,74[a]±1,40	45,55[a]±8.99
Totale	6744,97	7038,35
	Graines complètes	Tourteaux délipidés
Composition chimique (%, MS)		
Matière minérale	2,63[b]±0,03	2,88[a]±0,03
Teneur en protéines	17,27[b]±0,21	18,86[a]±0,16
Huile végétale	6,14±0,04	-
Teneur en sucres solubles	3,82[b]±0,09	4,60[a]±0,06
NDF	15,26[b]±0,06	16,92[b]±0,12
ADF	6,70[a]±0,20	7,08[b]±0,09

[a-b] *Les valeurs moyennes suivies de différentes lettres dans une ligne sont significativement différentes*

Tableau 33 : TPC, TFC et TEAC et l'activité antibactérienne (CMI, CMB) des tourteaux issus de l'extraction au solvant des graines d'amarante

TPC (mg EAG/g extrait)		5,23±0,03
TFC (µg Ru/g extrait)		133,78±12,00
TEAC (TE µmol/g extrait)		8,83±0,08
CMI (mg/mL)	*S. aureus*	>0,29
	E. faecalis	>0,58
	S. epidermidis	>0,58
	E. coli	>0,58
	P. aeruginosa	>0,29
CMB (mg/mL)	*S. aureus*	>0,29
	E. faecalis	>0,58
	S. epidermidis	>0,58
	E. coli	>0,58
	P. aeruginosa	>0,29

1.11 Formulation et évaluation d'une crème hydratante E/H contenant de l'huile d'amarante

Un système constitué de gouttelettes d'huile dispersées dans une phase aqueuse s'appelle huile-dans-eau ou émulsion H/E. Un système constitué de gouttelettes d'eau dispersées dans une phase huileuse est appelé émulsion eau-dans-huile ou émulsion E/H [438]. Le développement des émulsions liquide-liquide est une pratique courante dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Cependant, lorsque la crème d'huile dans l'eau (H/E) est appliquée sur la surface de la peau, la plus grande partie de l'eau s'évapore ce qui lui rend facilement lavable, alors que dans le cas de la crème E/H, certaine quantité d'eau est retenue dans la phase huile sur

la peau, ce qui la rend plus collante [439]. Au cours des dernières années, les scientifiques ont cherché à utiliser des ingrédients actifs ayant des effets cosmétiques spécifiques. Les huiles végétales constituent une source naturelle pas chère ayant d'excellentes propriétés cosmétiques et de soins de la peau. Les huiles végétales telles que l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile de carthame et l'huile de lin sont largement utilisées à des fins cosmétiques sous forme d'émulsions E/H dans des formulations et préparations pharmaceutiques et cosmétiques récentes [440]. Dans ce contexte apparait l'huile d'amarante qui est une source naturelle d'un certain nombre de composés biologiquement actifs. Comme mentionné précédemment dans ce chapitre, cette huile est très compatible avec l'acidité de la peau, riche en substances précieuses, telles que le squalène, le phytostérol et le tocophérol, ainsi que des acides gras précieux tels que les acides oléique et linoléique qui ont tous des effets apaisants et protecteurs sur la peau. Cette partie vise alors à étudier l'effet de l'huile d'amarante et du squalane sur la formulation et la stabilité des émulsions E/H.

1.11.1 Analyse des propriétés rhéologiques des formulations

Des études rhéologiques comparatives sont réalisées pour trois systèmes cosmétiques (crèmes pour la peau) à base d'émulsions E/H (Tableau 34). Le comportement à l'écoulement est parmi les plus importantes, comme il permet de déterminer les propriétés physiques des émulsions, par exemple: l'absorption, la propagation sur la surface de la peau ou la facilité de distribution de l'emballage. Cela constitue donc un aspect important de l'évaluation de la qualité des cosmétiques [439]. La figure 52 montre les propriétés d'écoulement des émulsions E/H, les courbes d'écoulement générées reflètent le comportement de viscosité des émulsions par rapport au gradient de cisaillement des formulations A, B et C. Deux régions distinctes sont représentées sur cette figure: la région de gradient de cisaillement faible jusqu'à 27 s^{-1} où la viscosité des émulsions présente un comportement non-Newtonien fort dans lequel la viscosité apparente diminue considérablement et la deuxième région de gradient de cisaillement> 27 s^{-1}, où la viscosité des émulsions montre le profil Newtonien. Pour la région de gradient de cisaillement élevé, toutes les courbes s'approchent l'une de l'autre formant une seule courbe principale, ce qui signifie que la viscosité devient alors indépendante du gradient de cisaillement. Il s'agit alors d'un comportement rhéofluidifiant (pseudoélastique), où la viscosité diminue dans toutes les formulations avec l'augmentation du gradient de cisaillement (Figure 52). Ce comportement est typique pour les émulsions de types crème cosmétiques, permettant notamment de faciliter leur application sur la peau, affectant donc l'impression sensorielle perçue par le consommateur lorsqu'il utilisera le produit.

Les tests d'oscillation rhéologique sont largement utilisés pour caractériser la rigidité et l'intégrité des systèmes viscoélastiques multiphasiques ainsi que leur structure interne. Les paramètres typiques mesurés sont le module de stockage G' (une mesure de l'énergie de déformation stockée par l'échantillon pendant le processus de cisaillement, représentant le comportement élastique du matériel), module de perte G" (une mesure de l'énergie de déformation utilisée par l'échantillon pendant le processus de cisaillement, représentant le comportement visqueux du matériel) [441]. Il est établi que les propriétés rhéologiques des émulsions et leur stabilité sont affectées par la composition chimique de chaque phase.

Le test de balayage en amplitude est utilisé pour déterminer la gamme linéaire-viscoélastique (LVE), les résultats sont affichés au figure 53. La limite de la région LVE indique la déformation maximale tolérée par l'échantillon avant que la structure interne ne soit détruite. Sur la base des courbes de la figure 53, les valeurs limites de déformation et de contrainte de cisaillement de la gamme LVE des échantillons sont estimées et répertoriées dans le tableau 35. Les formulations B et C présentent des valeurs de contrainte de cisaillement et des valeurs de G' plus élevées que celle de la formulation A. Des telles valeurs sont attendues de fait que les huiles végétales sont en généralement utilisées comme épaississants dans les formulations cosmétiques [442]. En fait, les caractéristiques rhéologiques des émulsions E/H sont strictement liées à la formation de cristaux de lipides dans la phase huileuse. Ces valeurs croissantes en présence d'huile d'amarante et du squalane (Formulations B et C, respectivement) pourraient être attribuées à l'interaction micellaire ou à la transition de forme micellaire allongée à une forme sphérique. En conséquence, plus de noyaux peuvent se développer en des cristaux plus grands (phénomène de nucléation) [443]. Une telle structure confère une stabilité mécanique plus élevée à la formulation et donc le domaine LVE est agrandi.

D'autre part, la gamme LVE de toutes les formulations est incluse dans une région où G 'est supérieur à G" (Figure 53), le matériel montre ainsi un caractère de gel (élastique) [441]. En commençant par le point de croisement des courbes G' et G", où G' = G", le caractère de gel du système se transforme en un caractère de liquide (visqueux) et ce point est appelé "point d'écoulement", après cette point G" devient alors supérieur à G'.

Les résultats du point de croisement présentés dans le tableau 34 montrent des valeurs élevées de stress. En effet, des tels valeurs sont un signe de propriétés élastiques plus durables pour une formulation qui possède les propriétés élastiques dominantes [444].

Les résultats montrent aussi que plus l'élasticité (valeur G' supérieure) est élevée, plus le point de croisement est élevé (c'est-à-dire, plus les propriétés élastiques sont importantes). Et donc,

la crème la plus élastique (formulation C) possédait les propriétés élastiques les plus durables sous un stress croissant.

Les valeurs les plus élevées obtenues dans le cas de la formulation C indiquent une rigidité et une consistance accrue dans cette formulation. Des résultats similaires ont été obtenus par Mydul Alam *et al*. (2009) dans le cas de l'addition de squalane à une émulsion de gel [445].

1.11.2 Analyses des indices de peroxyde des formulations

La stabilité à l'oxydation est un paramètre important pour l'évaluation de la qualité des émulsions cosmétiques. L'auto-oxydation est affectée par l'oxygène atmosphérique et le processus d'oxydation procède par des réactions de radicaux libres impliquant des acides gras insaturés. Les produits primaires formés sont les hydroperoxydes, qui se décomposent ensuite dans une série de réactions complexes, pour produire des produits secondaires comprenant des alcools et des composés carbonylés qui sont principalement responsables des saveurs off-shore (rancidité) et des odeurs. La valeur du peroxyde donne la quantité de produits d'oxydation primaire [446]. Les résultats des indices de peroxydes des formulations B et C sont affichés au tableau 35. La formulation B montre une valeur de peroxyde significativement plus élevée que celle de la formulation C, Cette valeur de peroxyde plus élevée signifie une moindre stabilité oxydative.

L'augmentation de la valeur du peroxyde pourrait être attribuée à la présence accrue d'huile d'amarante et donc à la teneur plus élevée en acides gras qui sont sensibles aux réactions d'oxydation. L'oxydation de l'huile non saturée a entraîné des peroxydes, de petites molécules d'hydrocarbures [447]. De plus, le squalane n'est pas très sensible à la peroxydation, à une forte concentration (jusqu'à 1%) il semble fonctionner dans la peau comme neutralisant de l'oxygène singulet, protégeant les surfaces cutanées humaines de la peroxydation lipidique due à l'exposition à la lumière UV et à d'autres sources de dommages oxydatifs [448]. Des résultats similaires ont été rapportés par la littérature où l'ajout du squalène extrait de l'huile d'olive avait une meilleure action protectrice que la même quantité de tocophérols mélangés dans les formulations cosmétiques [449].

1.11.3 Analyses sensorielles des formulations

Des tests sensoriels ont été effectués pour évaluer l'acceptabilité des produits par le consommateur et pour comparer diverses caractéristiques des formulations. L'évaluation sensorielle est également utile pour améliorer les produits et le contrôle de la qualité. Les résultats des tests sont présentés à la figure 54. L'analyse des profils sensoriels a révélé que les

formulations contenant de l'huile végétale et de squalane (B et C) ont reçu des notes élevées de leurs paramètres d'étalement et d'absorption à des niveaux proches du maximum (6 points) surtout dans les analyses de la formulation C. Des faibles résultats d'onctuosité sont obtenues également dans les formulations B et C. En fait, le squalane est considéré comme l'un des meilleurs émollients qui est absorbé rapidement et efficacement dans la peau, en rétablissant une souplesse et une flexibilité saines sans laisser de résidu huileux [448].

Tableau 34 : Ingrédients des formulations A-C

Phase	Nom	Rôles	Ingrédients (Nom INCI)	Quantité 100g		
				Formulation A	Formulation B	Formulation C
Phase A (aqueuse)	Eau Déminéralisée	Solvant	Aqua/water	57	57	57
	Chlorophenesine	Conservateur	Cholorphenesin	0,2	0,2	0,2
	Carbopol	Agent de texture	Carbomer	0,5	0,5	0,5
Phase B (huileuse)	Alcool Cétylique	Emollient	Cetyl alcohol	2	2	2
	Stéarine	Emulsifiant	Stearic acid	2	2	2
	Huile Vaseline	Émollients, Hydratants	Paraffinum liquidum	25	23,00	23
	Huile végétale d'amarante		*Amaranthus cruentus* huile végétale		2,00	1,00
	Squalane		Squalane			1,00
	Cétiol	Emollient	Decyl oleate	7	7	7
	Eumulgin	Emulsifiant	Ceteraeth 12	3	3	3
Phase C	Oxynex	Humectant	Propylene gycol	0,02	0,02	0,02
Phase D	Thriethanolamine	Tensioactif	Triethanolamine	0,9	0,9	0,9
	Eau déminéralisée	Solvant	Aqua/water	1,68	1,68	0,68
	Phenoxetol	Conservateur	Phenoxyethanol	0,7	0,7	0,7

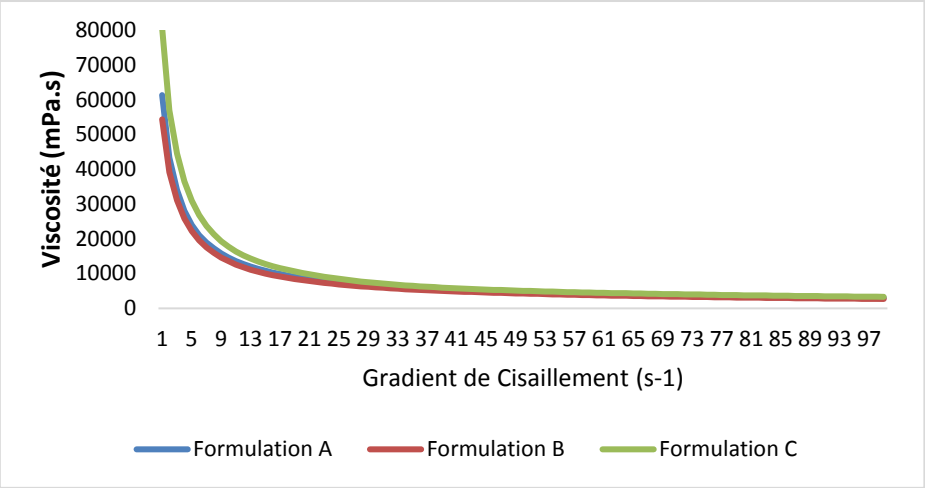
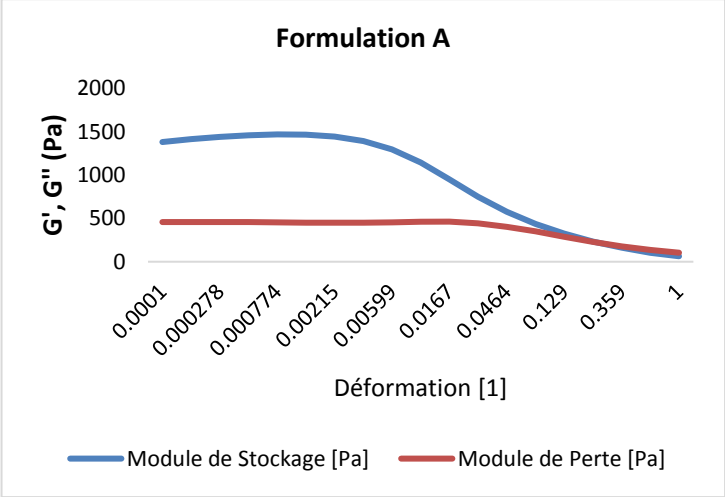
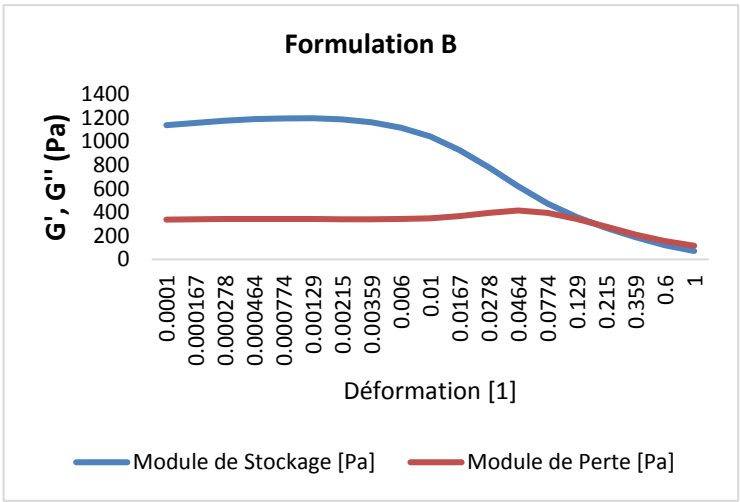


Figure 52 : Viscosité des émulsions par rapport au gradient de cisaillement des formulations A, B et C





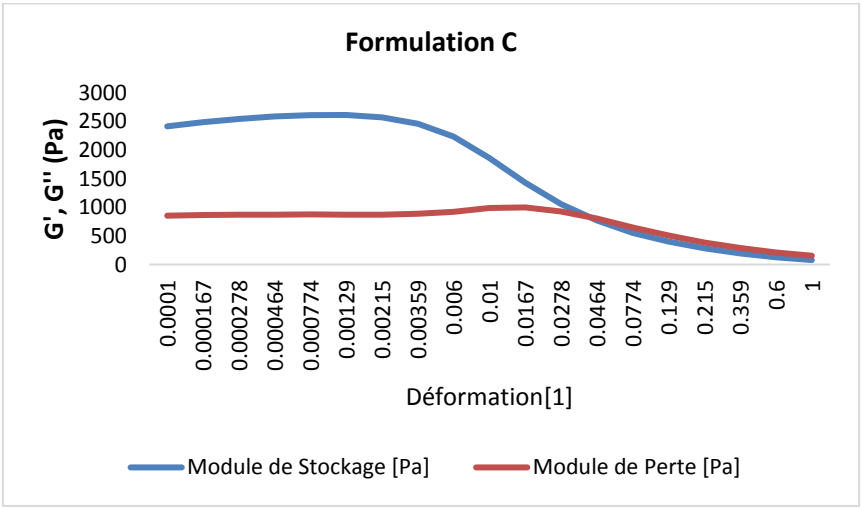


Figure 53 : Balayages en amplitudes des formulations A, B et C

Tableau 35 : Paramètres rhéologiques déterminés à partir des tests de balayages d'amplitude et les indices de peroxydes pour les formulations A, B et C

	Valeurs limites de la gamme LVE		Croisement de la courbe	Indices de peroxyde (méq/kg huile)
	Déformation [1]	Contrainte de Cisaillement [Pa]	Module de Stockage [Pa]	
Formulation A	0,003	5,39	218,75	Contrôle
Formulation B	0,007	8,24	301,08	3,88±0,21
Formulation C	0,003	8,52	828,65	1,37±0,17

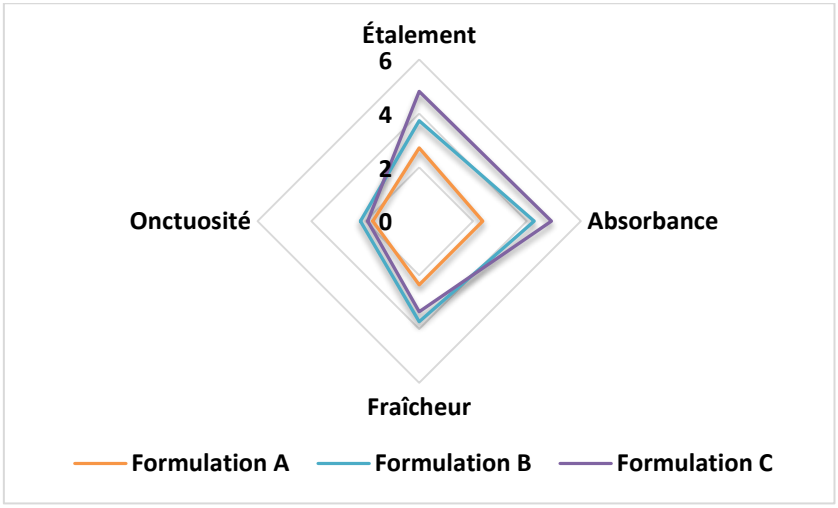


Figure 54 : Évaluation sensorielle des formulations A-C suite à leur application sur la peau

1.12 Purification du squalène et hydrogénation catalytique de l'huile d'amarante

Le squalène est un triterpène de formule $C_{30}H_{50}$, il représente un intermédiaire dans la voie de la biosynthèse du phytostérol / cholestérol chez les plantes, les animaux et les humains (Figure 55).

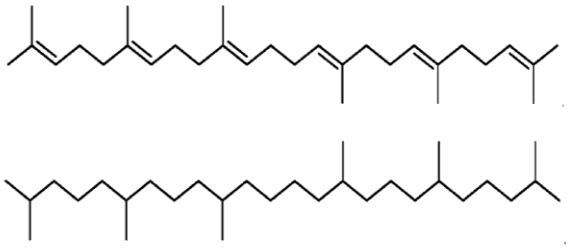


Figure 55 : Structure chimique du squalène (en haut) et du squalane (en bas)

C'est le composant principal des lipides polyinsaturés de surface de la peau (500 μg/g); Il présente certains avantages pour la physiologie de la peau comme émollient et antioxydant [450]. Le squalène et son produit hydrogéné, le squalane, sont utilisés dans les formulations pharmaceutiques et cosmétiques pour le traitement des troubles de la peau en raison de leur activité hydratante et de leur protection contre les agents externes (air, lumière, rayons UV et pollution de l'environnement) [448]. Ils sont traditionnellement utilisés en Chine comme anti-fatigue et anti-âge. Ils ont également été ajoutés pour les émulsions antivirales [451]. Les formulations préparées avec du squalène ou du squalane ont montré la même efficacité. Cependant, le squalane est préféré grâce à sa plus grande stabilité en raison de l'absence de doubles liaisons [452]. Le squalane peut être facilement émulsifié dans tous les types de formulation sans avoir besoin de conservateurs. Il peut également maintenir ses propriétés, y compris la viscosité, inchangées entre -30 et 250 ° C [453]. Ces propriétés exceptionnelles et sa haute résistance à l'oxydation en font le meilleur émollient dans les industries cosmétiques, y compris les crèmes hydratantes, le maquillage, le rouge à lèvres et les produits de soins personnels pour les cheveux [454]. Plusieurs études précédentes ont porté sur le développement de nouveaux procédés d'isolement et d'hydrogénation pour la production de squalane. La première source végétale industrielle de squalène est l'huile d'olive, mais elle ne peut pas être extraite directement en raison de sa faible concentration. Il est récupéré à partir de la matière condensée insaponifiable d'huile d'olive appelée «distillats de désodorisation (DD)». Un kilo de DD contient 100 à 300 g de squalène, de sorte que d'autres procédés d'extraction sont utilisés pour obtenir un niveau de pureté plus élevé [455]. Récemment, un processus potentiel pour la production de phytosqualane de canne à sucre a également été développé [456].

Après l'isolement et la purification du squalène, on peut utiliser différentes méthodes d'hydrogénation pour obtenir un squalane complètement saturé (Tableau 36).

.

Tableau 36 : Méthodes d'hydrogénation catalytique antérieures utilisées pour la production de squalane

Origine du squalène	Type de catalyseur	Pression H_2 (bar)	Température (°C)	Temps (heures)	Réf.
Huile de foie de requin	0.05 % nickel-kieselguhr	4	200	3-4	[457]
Huile d'olive	Ni-based	5 bar/ 30 bar	200	4 h/ 3 h	[456]
Canne à sucre	5% Pd/C	150	160	16	[458]

L'huile de foie de requin est considérée comme la source la plus riche de squalène (79,6% d'huile de foie de *Centrophorus squamosus*) [437]. Cependant, pour la préservation de la vie marine, les experts sont à la recherche des nouvelles sources naturelles de squalène, en particulier de l'huile végétale. Le squalène a été détecté comme des traces ou des quantités faibles dans presque toutes les huiles végétales, y compris l'huile de palme, l'huile de germe de blé et l'huile de son [448]. Une concentration intéressante de squalène se trouve dans l'huile d'olive (0,2-0,5%), mais la plus grande quantité est identifiée dans l'huile de graines d'amarante (6-8%) [451]. En effet, plusieurs avantages pour la santé sont attribués à l'amarante et aux huiles d'olive en raison de la présence de squalène [459], [460]. Etant donné que certains applications pharmaceutiques et industrielles nécessitent des concentrations élevées de squalène, dans cette partie nous visons à **(1)** purifier le squalène de l'huile d'amarante. D'autre part, toutes les études antérieures mettent l'accent sur l'hydrogénation du squalène isolé de ces différentes sources (Tableau 36). Mais aucun d'eux n'a abordé l'hydrogénation globale de l'huile d'amarante comme source non seulement de squalène, mais aussi d'acides gras et de stérols différents. Par conséquent, dans cette partie nous sommes intéressés aussi de **(2)** trouver les conditions optimales pour l'obtention de l'huile d'amarante riche en squalane. Parallèlement au squalane, l'huile hydrogénée sera riche en acides gras saturés ainsi que en phytosténols au lieu des phytostérols. Ainsi, l'huile résultante sera très résistante à l'oxydation et peut être utilisée dans une grande variété de produits cosmétiques.

1.12.1 Isolation du squalene

Notre but dans cette partie est alors d'obtenir un squalène pur à l'échelle laboratoire à partir de l'huile d'*Amaranthus cruentus*. Etant donné que le squalène fait partie des insaponifiables, leur

extraction alors est faite en suivant cette méthode : 3g d'huile d'*A.cruentus* sont saponifiés à 75 °C pendant 20 minutes en utilisant le KOH à 10% dans de l'éthanol. Après refroidissement à température ambiante, l'eau distillée et le cyclohexane (v/v, 1:6) sont ajoutés, suivis par une agitation à vortex. La phase organique est ainsi récupérée et évaporée. Le rendement en matière insaponifiable obtenu après évaporation est 0,24g, ce qui équivaut à 8,03% d'insaponifiables dans l'huile d'amarante. Suite à l'élimination des saponifiables, la teneur en squalène passe alors de 4,90% dans l'huile à 61,11% dans les insaponifiables. Une purification supplémentaire a été effectuée alors en utilisant la chromatographie sur colonne de gel de silice (24 g, 70 à 230 mesh, Sigma Co.) afin d'éliminer les constituants lipidiques minoritaires qui se trouvent dans la partie insaponifiables, y compris les tocophérols, les stérols et les alcools terpéniques. Une solution de 0,22 g d'insaponifiables dans 5ml de cyclohexane est chargée dans la colonne pour l'élution. Nous avons utilisé du cyclohexane contenant 1% de l'éther diéthylique en tant que phase mobile, à un débit d'environ 1,0 ml/min. Des tubes à essai (15ml) sont utilisés pour la collecte des fractions. La chromatographie sur couche mince (CCM) est utilisée pour l'identification du squalène dans les éluats. Les échantillons purifiés et le squalène standard Sigma (> 99%) sont repérés directement sur la plaque, la phase mobile utilisée pour les analyses CCM est le mélange de cyclohexane et d'acetate d'ethyle (v/v ,6 :1), les taches sont visualisées par la vapeur d'iode. Le squalène est détecté par CCM dans les dix premiers tubes (Figure 56). Les éluats de ces 10 tubes sont évaporés sous vide pour donner un liquide incolore. Le squalène a été donc élué complètement dans le cyclohexane à 1% de l'éther diéthylique. La pureté et la teneur en squalène dans chaque fraction sont analysées par GC-MS (suivant la même méthode d'analyse des stérols). La pureté du squalène dans les 7 premières fractions atteignait 99%. La combinaison des toutes les fractions riches en squalène a donné un concentré de squalène de 97%, avec un rendement de 92,1% (Figure 57). Des résultats similaires ont été rapportés par He *et al.* (2002) sur l'huile obtenue à partir des graines d'amarante en utilisant une phase mobile différente [461].

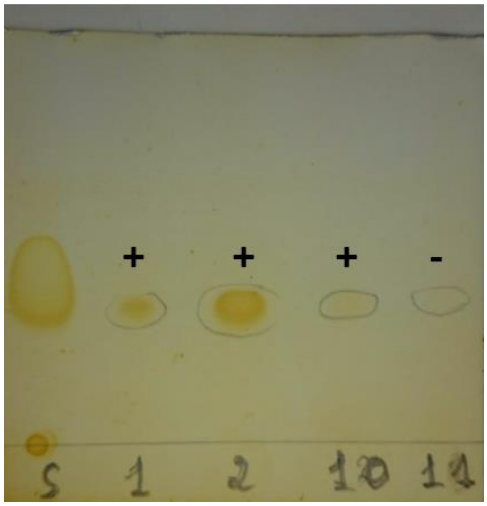


Figure 56 : Le profil CCM des tubes 1, 2, 10 et 11 comparés au squalène standard Sigma ; (S) : Squalène standard, (+) : présence d'une tache de squalène, (-) : absence d'une tache de squalène

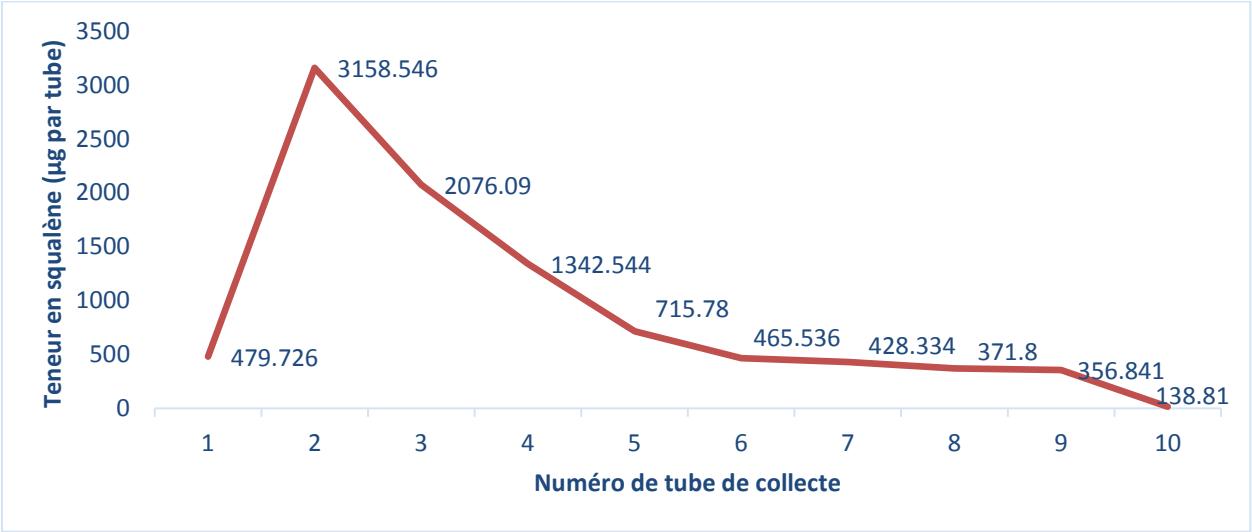


Figure 57 : Séparation des insaponifiables de l'huile d'*A.cruentus* par colonne de gel de silice

1.12.2 Protocole des essais d'hydrogénation de l'huile d'amarante

Le squalène constitue le principal composant de la fraction insaponifiable de l'huile d'amarante, après les essais d'hydrogénation (Figure 58) l'huile est quantifié directement par GC-FID.



Figure 58 : Schéma général du réacteur utilisé dans l'hydrogénation de l'huile d'amarante

La figure 59(A) montre le pic du squalène (Rt: 14,3 min) dans un chromatogramme typique de la fraction insaponifiable de l'huile d'amarante (sans traitement d'huile), l'autre pic correspondant à l'étalon interne, le cholesténol. D'autre part, le squalane dans nos échantillons est identifié en analysant les temps de rétention (Rt) des standards de référence correspondants. Le pic correspondant au standard pur de squalane (Rt: 11,6 min) apparaît dans la Figure 59(B). Suite aux expériences catalytiques d'hydrogénation, les chromatogrammes des expériences 1-3 (Tableau 37) n'ont pas montré une hydrogénation du squalène à 10 bars de H_2, même avec addition de 250 mg de Pt/C (Expérience 3, Tableau 37). L'absence de réduction peut être attribuée à la présence de cires dans l'huile végétale, des conditions plus sévères sont ainsi nécessaires [456]. Par conséquent, on a augmenté la pression d'hydrogène jusqu'à 20 bar avec l'utilisation de 200 mg de Pt/C (Expérience 4, Tableau 37). L'huile récupérée à la fin de la réaction est solide à température ambiante, ce qui signifie que les acides gras présents sont saturés. Nous devrions noter que les huiles saturées sont plus stables et ne deviennent pas rances aussi rapidement que les huiles insaturées [462]. L'analyse GC-FID de ce dernier échantillon est présentée à la figure 59(C). Trois pics sont obtenus au lieu de deux, montrant que le squalène est hydrogéné partiellement en squalane. Le pic principal correspond au squalane, les deux autres pics représentent le squalène et le cholestanol (étalon interne) (figure 59(C)). D'autres expériences sont alors effectuées afin de réduire la quantité totale de squalène actuel. Ainsi, la

quantité de catalyseur utilisée est augmentée à 250 mg (expérience 5). Les résultats de l'analyse GC-FID de l'huile obtenue à la fin de l'expérience 5 ne révèlent que deux pics correspondant au squalane et à l'étalon interne (Figure 59(D)), ce qui implique que les conditions utilisées dans cette expérience sont optimales pour obtenir de l'huile d'amarante riche en squalane au lieu de squalène.

De nos jours, les effets physiologiques et comportementaux des traces des métaux sur la population humaine sont de plus en plus préoccupants. La contamination par ces métaux est un problème sanitaire important en raison de leur toxicité même à de faibles concentrations. Une purification poussée était nécessaire pour éliminer la plus grande partie du Pt/C lessivé dans le produit final afin d'atteindre les niveaux maximum autorisés de platine toxique dans un produit cosmétique. ICP-MS est utilisée pour doser le platine restant dans l'huile hydrogénée après filtration. Le résultat obtenu est dans l'ordre de 4,5 ppm <5ppm, c'est une concentration acceptable et en accord avec les résultats obtenus par Pandarus *et al.* 2014 dans le cas d'hydrogenation de squalène en utilisant le palladium comme catalyseur [463] [464].

Tableau 37 : Plan d'essai expérimental

Expériences	Masse du 5% Pt/C (mg)	Pression (bar)
1	100	10
2	200	10
3	250	10
4	200	20
5	250	20

**Huile d'amarante utilisée dans chaque essai = 1g, température du bain d'huile = 170°C, vitesse d'agitation = 300 tr/min, temps de réaction = 8 heures*

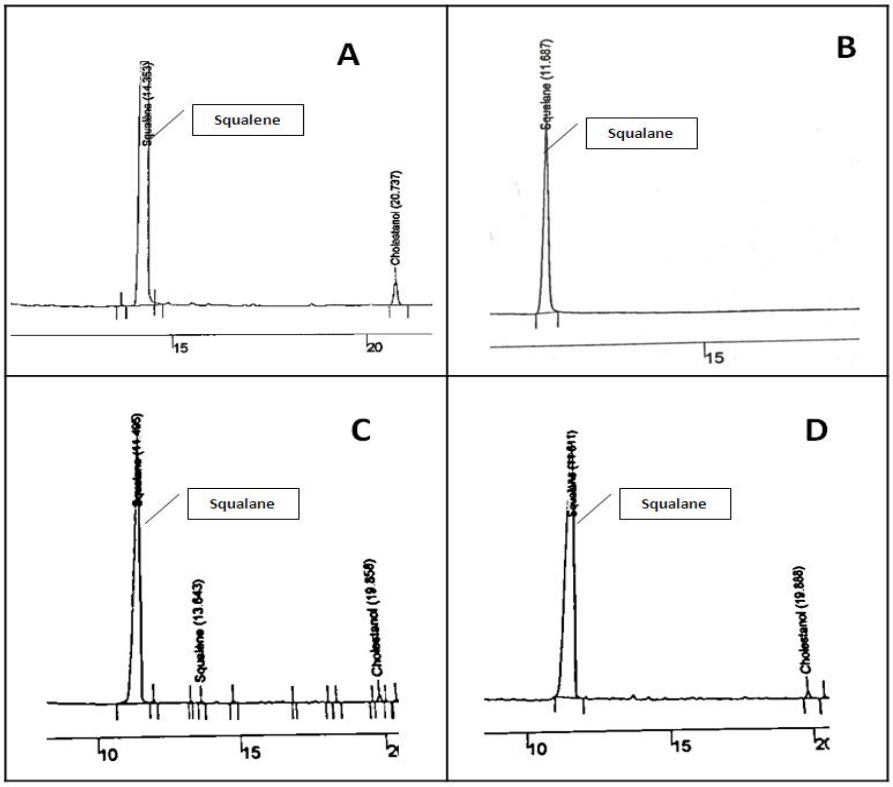


Figure 59 : Parties des analyses GC-FID de la matière insaponifiable de l'huile d'amarante (A), pic typique du squalène dans l'huile d'amarante, (B) pic de squalane standard, (C) les pics obtenus après traitement de l''huile en utilisant les conditions de l'expérience 4, (D) les pics obtenus après traitement de l'huile en utilisant les conditions de l'expérience 5

1.13 Estimation de la teneur en rutine dans différentes phases de croissance dans les feuilles d'*Amaranthus cruentus* cultivé au Liban

Les flavonoïdes reçoivent récemment un intérêt croissant grâce à leurs propriétés biologiques variées, y compris des effets antioxydants, antimicrobiens et éventuellement anticancérogènes et / ou cardioprotecteurs. La rutine, également appelée rutoside, quercétine-3-rutinoside et sophorin, est un dérivé de flavone naturel bioactif présent à des quantités importantes dans les plantes. Les recherches antérieures ont montré que la rutine possède une large gamme d'activités physiologiques [465], [466] . La rutine a également été utilisée comme agent colorant, additif alimentaire dans diverses préparations alimentaires et des boissons, et à des fins diverses dans les cosmétiques. Son nom vient de *Ruta graveolens*, une plante qui contient de la rutine. Les principales sources commerciales de la rutine comprennent aussi *Sophora japonica, Eucalyptus spp* et *Fagopyrum sculentum* [467]. La biomasse de l'amarante, à la fois verte et séchée, a une valeur biologique élevée, elle est utilisée comme source de protéines, d'acides aminés et de fibres. En plus une forte activité antioxydante a été attribuée aux feuilles d'amarante. Il a été

démontré que les feuilles d'amarante ont la plus haute teneur en polyphénols. Les composés phénoliques identifiés dans ces feuilles étaient : l'acide gallique, l'acide caféique, la rutine, l'acide ferulique et la quercétine [468]. Cependant, il a été rapporté que la rutine est le flavonoïde principal trouvé dans les feuilles d'amarante, il a également été démontré qu'elle est le principal composant antioxydant dans les extraits de feuilles d'amarante [13]. Le teneur en rutine dans l'amarante dépend de l'espèce, de la variété et des conditions de croissance [469]. Sur la base de nombreuses preuves sur la forte activité biologique de la rutine et sur la rareté des données pour leur contenu dans les feuilles de l'*Amaranthus cruentus* au court de la croissance de la plante, l'étude actuelle a porté sur la détermination de la teneur en rutine dans les feuilles d'amarante cultivée au Liban à différentes phases de croissance.

1.13.1 Détermination des teneurs en rutine

L'estimation de la teneur en rutine dans cinq phases de croissance (P1-P5; Tableau 38) des feuilles d'amarante, de la germination des graines à la formation de graines matures est réalisée. L'analyse HPLC est la méthode la plus utilisée pour l'identification des composés flavonoïdes végétaux. La rutine a été identifiée dans 35 espèces du règne végétal, mais peu d'entre elles ont l'importance nutritionnelle. Pourtant, l'amarante est trouvée comme une riche source de rutine, ce contenu est très important d'un point de vue diététique car l'apport alimentaire avec un contenu plus élevé des flavonoïdes constitue un facteur de prévention de plusieurs maladies [470].

L'accumulation de la rutine dans les feuilles est détectée durant toutes les phases de croissance de l'*A.cruentus*, cependant, les changements phénologiques se sont révélés significatifs. La teneur en rutine a augmenté linéairement au cours de l'avancement des étapes de développement (P1-P2, 80,54 et 115,97 mg/g MS, respectivement), sa valeur maximale est observée après la floraison complète (P3, Figure 60). Après avoir atteint son niveau le plus élevé au stade du début de la fructification (151,97 mg/g MS), la teneur en feuilles de rutine des feuilles a diminué progressivement pendant la fructification (P4 et P5, 70,67 et 54,97 mg/g MS, respectivement). Il a été rapporté que pour les plantes annuelles et pérennes, les quantités de métabolites secondaires sont habituellement les plus élevées au moment de la floraison et diminuent rapidement après la floraison. Les valeurs de rutine obtenues dans notre étude sont dans la gamme de celles trouvées par Martinkova *et al.* (1994) dans les feuilles d'*A.cruentus* et d'*A.hypochondriacus* 154,92 et 294,10 mg/g, respectivement) [471]. De plus, une tendance similaire de l'accumulation de rutine a été observée par Kalinová *et al.* (2009) et par Timoracká *et al.* (2014) dans le cas d'*Amranthus spp.* et d'*A.hypochondriacus,* respectivement, lors de

différentes phases de croissance [472], [473]. La dynamique de la biosynthèse et de l'accumulation de la rutine dans les différentes phases de croissance suggèrent que les quantités plus élevées de rutine commencent à s'accumuler dans les feuilles pendant les phases de floraison et de post-floraison de l'*A.cruentus*. Dans la présente étude, la maturation des graines a supprimé la production de la rutine dans les feuilles. En effet, la différence de fluctuation phénologique des métabolites secondaires peut être généralement attribuée à différentes structures chimiques et fonctions de ces composés. Les quantités plus élevées en rutine durant les dernières phases de croissance peuvent être attribuées aux quantités relativement plus élevées de rutine stockées dans les graines, ce qui peut être nécessaire pour certaines fonctions physiologiques[474].

Tableau 38 : Différents stades de croissance d'*Amaranthus cruentus* sélectionnées pour l'étude de la variation du contenu en rutine

	Jours après la germination	Phase de croissance
P1	15	Croissance végétative et foliaire
P2	30	Floraison & pas de croissance foliaire
P3	60	Début de la formation des graines
P4	90	Graines immatures
P5	120	Graines matures

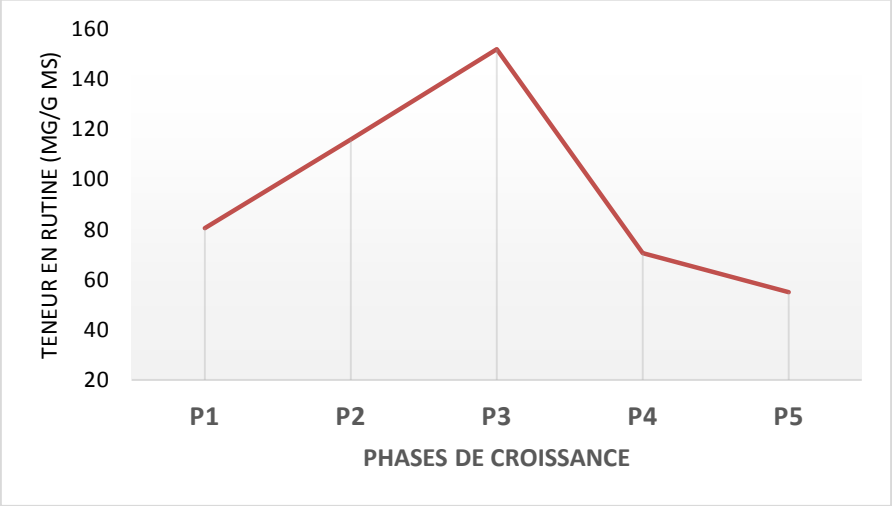


Figure 60 : Variation de la teneur en rutine dans les feuilles d'*A.cruentus* durant les différentes phases de croissance

1.14 Conclusions

- Bien que l'amarante en grains ne soit pas considérée comme une culture d'oléagineux typique, elle est identifiée comme une nouvelle culture riche en squalène.
- La teneur en huile des graines d'*Amaranthus cruentus* est d'environ 6%, mais l'huile est une riche source en acides gras insaturées, phystérols mais aussi elle est considérée comme la plus riche source végétale en squalène. Comme les fonctions cliniques du squalène sont mieux élucidées, l'importance de l'amarante comme source de squalène augmentera encore.
- Sur la base des résultats, nous pouvons recommander des résidus d'amarante pour l'élaboration et la préparation de nouveaux types d'aliments sans gluten ayant des effets positifs significatifs sur la santé humaine avec une teneur élevée en protéines.
- Une meilleure qualité globale a été obtenue lorsque des formules de crème sont enrichies avec de 2% d'huile d'amarante (formulation B) et 1% d'huile et 1% du squalane. Cependant, l'addition de squalane donne les meilleurs résultats en termes de propriétés rhéologiques, d'indice de peroxyde ainsi que d'attributs sensoriels.
- Du squalène pur a été isolé de l'huile d'amarante à l'échelle laboratoire à l'aide d'une phase mobile non-toxique par chromatographie sur colonne.
- Des conditions expérimentales différentes ont été réalisées afin d'obtenir une huile d'amarante entièrement hydrogénée avec du squalane au lieu du squalène. Les conditions optimales pour 1g d'huile d'amarante étaient : 250g de 5% de Pt/C pendant 8 heures à 20 bars et 170°C, une huile plus stable est donc obtenue.
- Les teneurs en rutine dans cinq phases de croissance ont été révélées dans les feuilles d'amarante, le contenu le plus élevé a été trouvé au stade végétatif. Cependant, les feuilles d'amarante ont montré une bonne quantité de rutine pendant toutes les phases, par conséquent, elles peuvent être recommandées comme un grand potentiel pour l'utilisation comme un aliment fonctionnel.

Chapitre V : Matériels et Méthodes

1.1. Matières premières

Le bio-raffinage de cinq matières premières de la famille des ATOC a été réalisé dans notre étude, trois appartenant à la famille des Apiaceae (*Foeniculum vulgare, Cuminum cyminum, Carum carvi*), une appartenant à la famille des Lamiaceae (*Salvia hispanica*) et une appartenant la famille des Amaranthaceae (*Amaranthus cruentus*).

Les graines d'Apiaceae ont été obtenues à partir des supermarchés, des entreprises de graines, des magasins locaux de différents pays (Algérie, Liban, France et Syrie). La variété française des graines de fenouil est fournie par 'GSN Semences company' (Le Houga, France), comme étant la variété principale dans cette étude. Les graines de chia et d'amarante sont achetées sur le marché local de Toulouse, France.

Tous les solvants et produits chimiques étaient de qualité analytique, ils ont été fournis par Merck (Allemagne), Macherey-Nagel (Allemagne), Sigma Aldrich (USA) et Prolabo (France).

1.2. Caractérisation physico-chimique de la matière première

1.2.1. Teneur en humidité

La détermination de la teneur en eau de la matière première a été réalisée suivant la norme française NF V 03-903. L'échantillon a été systématiquement broyé au préalable, durant 1 min, au moyen d'un moulin à café (Seb, France). La teneur en humidité est déterminée par la perte en masse d'un échantillon d'environ 1 g ayant subi un séchage dans une étuve à 103°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

1.2.2. Teneur en matières minérales

La teneur en matières minérales, ou cendres, est déterminée par perte de masse à partir de la matière sèche par incinération de cette dernière dans un four à moufle, à chauffage électrique, à 550°C environ pendant trois heures (NF V 03-322). Après la calcination, le résidu est une poudre grise, claire et légère, visiblement dépourvu de charbon. L'échantillon est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé dès qu'il atteint la température du laboratoire. La teneur en matières minérales est exprimée en pourcentage en masse.

1.2.3. Teneur en sucres solubles

La teneur en sucres solubles totaux a été mesurée par un réactif anthrone [475]. L'extraction des sucres, préalable au dosage, est réalisée sur 100 mg de graines broyées ou des tourteaux. Les sucres sont extraits par macération dans de l'éthanol (80%) pendant 12 heures. Le mélange est ensuite centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 min à température ambiante. Le surnageant contient le mélange de sucres totaux à doser. Les extraits ont ensuite été dilués 10 fois avec de l'éthanol à 80% (extrait A). Ensuite, 2 ml de l'extrait ont été ajoutés à 4 ml du réactif B (le réactif B est composé de 2g d'anthrone additionnée à 1000 ml d'acide sulfurique).

Après un vortex, les échantillons ont été placés dans un bain-marie pendant 8 minutes à 92 °C.

Les tubes sont ensuite conservés à l'obscurité 30 min pour refroidir le mélange avant lecture de l'absorbance de la solution au spectrophotomètre à 585 nm. Le blanc est constitué de 0,5 mL d'eau auquel tous les réactifs du dosage ont été ajoutés. La quantification des sucres totaux est réalisée par une gamme d'étalonnage externe. Celle-ci est préparée à partir d'une solution mère de glucose à 1g/L et s'étend de 5 µg/mL à 100 µg/mL et calculée sur la base de MS (%).

1.2.4. Teneur en protéines

La teneur en protéines a été déterminée suivant la norme française NF V 18-100 en utilisant la méthode de Kjeldahl. Cette analyse est une combinaison de trois processus distincts: la minéralisation, la distillation et le titrage, elle consiste en la transformation par minéralisation da l'azote organique contenu dans l'échantillon traité (400 mg) en azote minéral (ammoniac). L'azote est ensuite dosé par dosage acide-base.

- La minéralisation de l'échantillon est réalisée grâce au bloc de minéralisation Tecator Kjeltec 2020 et un scrubber. Une prise d'essai de 1g est transférée dans un tube un tube de Kjeldahl et 12,5 ml d'acide sulfurique concentré sont ajoutés, deux pastilles de sel de catalyseur (2 pastilles Kjeltabs NH_4^+, $CuSO_4$) sont ainsi ajoutées. La minéralisation dure pendant 1 heure à 400 °C. Les vapeurs acides sont capturées et envoyées à un système scrubber où elles sont neutralisées à travers une solution de NaOH à 40%. L'azote ou les protéines contenues dans l'échantillon se transforment en sulfate d'ammonium durant cette minéralisation.
- Avant la distillation à la vapeur d'eau, 30 ml de NaOH à 40% sont ajoutés à la solution. La soude permet de convertir l'ion ammonium (NH_4^+) en ammoniac (NH_3). Le gaz libéré pendant cette réaction (vapeur d'eau et ammoniac) est transféré dans une vase de

titration contenant une solution indicatrice de réception (un mélange d'indicateurs colores en solution dans de l'acide borique à 1%).

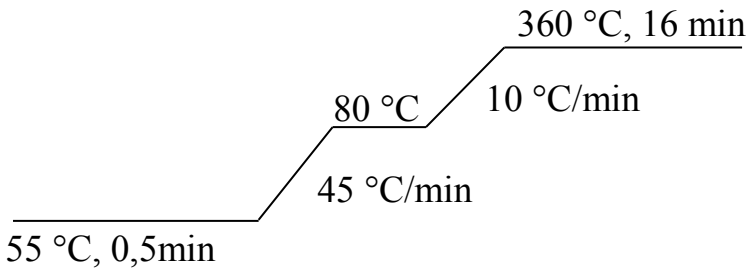
- La solution résultante est titrée en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N). La teneur en protéines est calculée à partir de la teneur en azote au moyen d'un facteur de conversion. Ici, un facteur de 6,25 est appliqué pour les graines et les tourteaux d'ATOC.

1.2.5. Indice d'iode

L'indice d'iode exprime le degré d'insaturation d'un corps gras : c'est la masse d'iode, exprimée en milligramme, qui se fixe lors d'une réaction d'addition sur 100 g de corps gras. La méthode AOCS Cd 1-25 a été utilisée pour cette détermination. Elle a pour principe de faire réagir du monochlorure d'iode (Réactif de Wijs) avec le corps gras, dans un mélange d'acide acétique et de cyclohexane. L'iode libéré dans le mélange de KI et d'eau est titré après 30 minutes par une solution de thiosulfate de sodium.

1.2.6. Profil glycéridique

Environ 10 mg d'huile végétale sont ajoutées à 100 µl d'une solution mère d'étalon interne (Heptadécane à 10 mg/ml cyclohexane), le volume est complété à 10 ml de cylcohexane. Ensuite, 160 µl de cette solution sont additionnés de 40 µl de réactif de silylation (50 µl méthyl-imidazole dans 1 ml de MSHFBA), puis chauffé 2 à 3 min à 103 °C. Le mélange est ainsi analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GPC-FID) PerkinElmer (Waltham, MA, USA) équipé d'une colonne capillaire CP-SIL 8CB (15 m, 0,32 mm, 0,25 µm). Le gaz vecteur est H_2 avec un débit colonne de 1 ml/min. Les analyses ont été effectuées dans le cadre du programme de température suivant:



1.2.7. Teneur en lipides

La teneur en lipides totaux des graines et des tourteaux est réalisée par la méthode continue d'extraction dans un solvant organique (cyclohexane) au moyen d'un extracteur Soxhlet. Une quantité de 25g de graines contenues à l'intérieur d'un tissu filtrant est placée dans la chambre d'extraction. Le ballon inférieur contenant le solvant est chauffé au reflux, ce qui conduit à la migration des vapeurs dans la chambre d'extraction, où ils extraient l'huile des graines jusqu'à l'équilibre. En outre, un système de reflux est placé sur le dessus afin d'éviter les pertes de vapeur d'hexane et d'obtenir une bonne circulation de solvant. La chambre d'extraction est périodiquement vidée par un système de siphon, de sorte que le matériel subit plusieurs lavages avec du solvant et que toute l'huile est recueillie dans le ballon inférieur. Le processus dure 5 heures, l'extrait obtenu est évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. On peut parfaire l'évaporation du solvant sous un courant d'azote pour récupérer l'huile végétale nette.

1.3. Description et principe de fonctionnement de la Presse monovis : OMEGA 20

L'extrusion a été effectuée par le biais d'une extrudeuse mono-vis (Modèle OMEGA 20, France) (Figure 61) avec un moteur (0,75 kW de puissance, 230 V de tension maximale, 5,1 d'intensité maximale), une longueur de vis de 18 cm, un pas de vis de 1,8 cm. Le diamètre interne était de 1,4 cm et de 0,5 cm de profondeur et d'un fourreau de 2,5 cm de diamètre intérieur équipé d'un filtre de sortie percée de sortie de liquide à l'extrémité de la vis et d'un support de buse. Avant l'introduction des graines, l'extrudeur fonctionnait sans matériel pendant 15 minutes tout en étant chauffée à 60 °C. La vitesse de rotation de la vis était de 40 tr/min et 200 g de graines ont été introduites à l'entrée avec chaque expérience. L'huile a été recueillie dans une section de filtre qui est placée près de l'extrémité de la vis, tandis que le tourteau est recueilli à la fin après avoir traversé une buse.



Figure 61 : Presse mono-vis OMEGA 20

La partie fixe de la presse est un bouchon de matière comprimée située à l'extrémité de décharge de la presse. Ce bouchon est stable dans le fonctionnement stationnaire de la presse, c'est-à-dire qu'elle a une longueur constante. La partie mobile est la vis qui provoque la compression de la matière [476]. La pression exercée sur le matériel dans la zone de pressage varie avec le diamètre de la buse et la distance entre la vis et la buse.

La configuration du système vis fourreau permet de définir quatre zones (Figure 62) :

1. Zone d'alimentation

Les graines sont amenées à la vis par gravité au moyen d'une trémie conique reliée à un conduit, la vis les entraîne ainsi de manière forcée à l'intérieur du fourreau.

2. Zone de transport

Les graines sont transportées par la vis et l'air commence à être expulsé L'entrainement de la vis est effectué par un moteur électrique. Dans tous les essais, la vitesse de rotation des vis, qui conditionne le débit de transport des graines, est fixée. La réduction progressive du diamètre du fourreau de 4,5 à 2,5 cm sur une longueur de 4 cm de fourreau provoque le broyage des graines.

3. Zone de filtration

Située entre la tête de vis et la zone de pressage de la buse, cette partie permet la séparation du liquide huileux (extrait) et du tourteau extrudé (raffinat).

4. Zone de pressage

C'est la zone dans laquelle est montée la buse qui définit le système d'étranglement sous la forme d'une filière d'extrusion du solide. Six types de buses, de diamètre variant de 5 à 10 mm sont disponibles. L'efficacité de la compression exercée sur le solide dépend d'une part du diamètre de la buse (orifice de sortie des tourteaux), d'autre part de la distance entre la tête de vis et l'emplacement de la buse. Cette distance définit le volume de la chambre de pressage. La matière transportée par la vis s'accumule dans cette zone et sort sous l'effet de la compression

à travers la buse. Il se forme ainsi dans cette zone un bouchon : la vis, en continuant d'alimenter cette zone en matière, assure sa mise en pression sur les graines. Il s'exerce ainsi une forte pression qui exprime le liquide contenu dans la graine (huile) et densifie la matière solide. Cette compression s'accompagne d'un auto-échauffement de la matière par friction des graines.

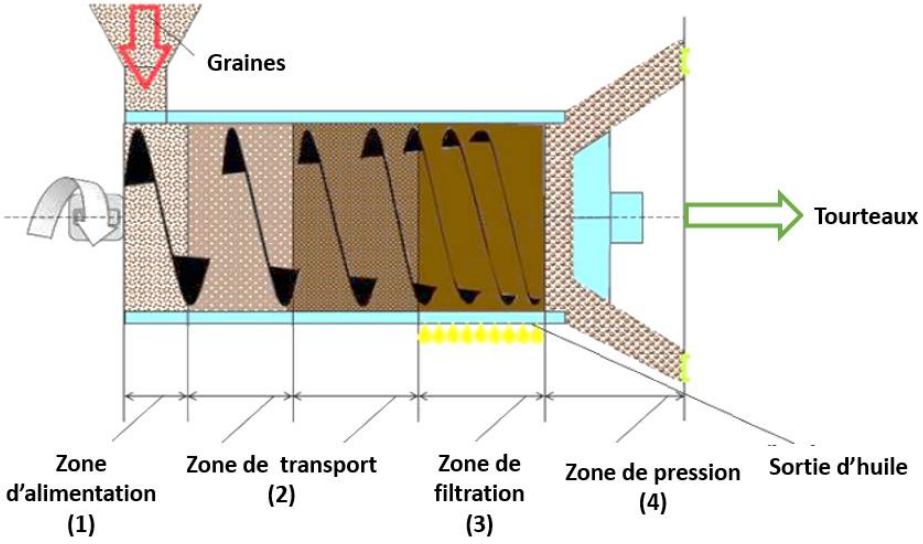


Figure 62: Configuration globale de l'extrudeur mono-vis [476]

Les différents constituants ont été déterminés selon les normes françaises suivantes: teneur en humidité NF V 03-903, matières minérales NF V 03-322, teneurs en huile NF V 03-908, teneurs en protéines NF V 18-100. Pour la détermination de la teneur en huile végétale, l'huile des ATOC a été extraite du matériel initial (graines ou tourteaux) en utilisant l'appareil d'extraction Soxhlet et le cyclohexane comme solvant d'extraction. Une estimation de la teneur en fibres contenue dans les graines et les tourteaux a été réalisée à l'aide de la méthode ADF-NDF de Van Soest and Wine [477]. Toutes les déterminations ont été effectuées en double exemplaire.

1.4. Détermination de la composition en acides gras des huiles

La composition en acides gras des huiles végétales obtenues suite à l'extraction au solvant ou l'extrusion est déterminée par analyse des esters méthyliques d'acides gras par CPG. Elle nécessite deux étapes : l'estérification des acides gras et l'analyse.

Environ 20 mg d'huile extraite au soxhlet sont pesés dans un tube à essai et solubilisés par 1 mL de TBME (tert butyl methyl ether). Puis, à 100 µL de solution (huile+TBME) on ajoute 50µL de TMSH (triméthyl sulphonium hydroxyde 0,5M dans le méthanol). La réaction a lieu au moment de l'injection sous l'effet de la température et permet la formation des esters méthyliques d'acides gras. Les esters méthyliques sont séparés, identifies er doses par CPG-

FID (Chromatographe 3800 de Varian). L'appareil est équipé d'une colonne capillaire polaire de type CP-select CB de longueur 50 m, de diamètre interne 0,25 m et d'épaisseur de film de 0,25 µm. Les analyses sont pratiquées dans les conditions suivantes :

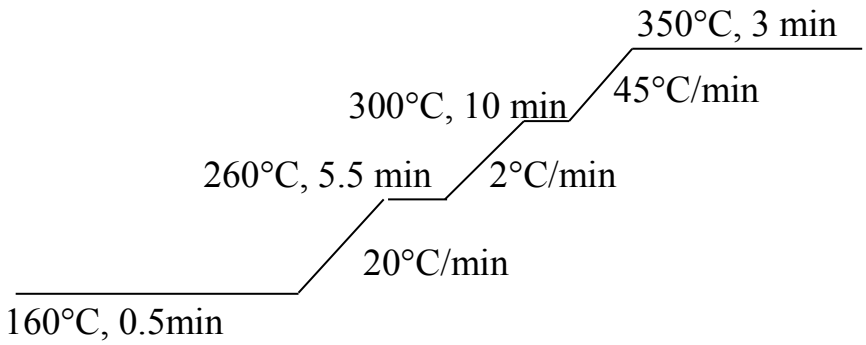
- Gaz vecteur : Hélium
- Débit colonne : 1,2 ml/min
- Mode d'injection : split
- Rapport de split : 1 :100

➢ Programmation de la température du four :

- Isotherme : 185 °C pendant 40 min
- 15 °C/min jusqu'à 250 °C puis isotherme pendant 10 min
- Détecteur porté à 250 °C
- Injecteur porté à 250 °C

1.5. Détermination des composés insaponifiables (stérols) de l'huile

Un échantillon de 100 mg d'huile végétale a été saponifié avec 2 ml de 10% de KOH dans de l'éthanol à 75 °C pendant 20 minutes en présence de cholestanol comme étalon interne. Après refroidissement à température ambiante, on a ajouté 1 ml d'eau distillée et 6 ml de cyclohexane, suivie d'une agitation par vortex, la phase organique a ensuite été récupérée. Ensuite, 40 µl de BSTFA (bis (triméthyl-silyl) trifluoro-acétamide) et 1% de TMCS (Triméthylchlorosilane) ont été ajoutés à 160 µl de la couche organique. Le BSTFA est un réactif silylant, le TMCS est un catalyseur ajouté souvent à BSTFA pour augmenter la capacité du donneur de silyle. Les mélanges ont été analysés par CPG-FID PerkinElmer (Waltham, MA, USA) équipé d'une colonne capillaire CP-SIL 8CB (30 m, 0,25 mm, 0,52 µm). Le gaz vecteur est H_2 avec un débit colonne de 1 ml/min. Les analyses ont été effectuées dans le cadre du programme de température suivant :



1.6. Hydrodistillation

Une hydrodistillation est assurée grâce à un appareil de type Clevenger, où 200 g de matière végétale (graines broyées ou tourteaux résiduels) sont introduites avec 2 L d'eau dans un ballon de 5 L (rapport 1 :10) (Figure 63). La durée totale de l'extraction est estimée à 6 h (jusqu'à ce qu'on obtienne plus d'huile essentielle). L'huile essentielle se distingue de l'hydrolat (eau aromatique) par sa différence de densité et de couleur. On la sépare de celui-ci par décantation. Elle est ensuite séchée par du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) puis récupérée et conservée dans des vials de couleur brune, hermétiquement fermés et stockés dans un endroit frais (4°C) à l'abri de la lumière.

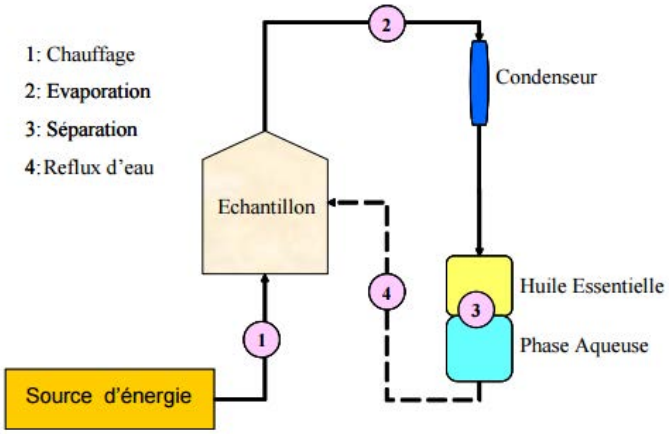


Figure 63: Schéma du montage d'hydrodistillation.

1.7. Détermination de la composition chimique des huiles essentielles

L'analyse chimique de l'huile essentielle a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse /spectrométrie de masse (GPC / MS), à l'aide d'un appareil Hewlett Packard équipé d'une colonne de silice fondue HP-5 MS (30 m x 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 µm) et Carbowax (0.25 µm × 0.25 mm × 30 m) et interfacé avec un détecteur quadruple (modèle 5970).

Les paramètres GC-MS, colonne HP-5 MS :

- Gaz vecteur : hélium à un débit de 0,6 ml/min
- Température de la colonne : 60 °C jusqu'à 220 °C (3°C/min) puis maintenu à 220 ° C pendant 12 min.
- Injecteur porté à 250 °C

Les paramètres GC-MS, colonne carbowax :

- Gaz vecteur : hélium à un débit de 0,6 ml/min
- Température de la colonne : 70 °C (pendant 2 min) jusqu'à 220 °C (5°C/min) puis maintenu à 220 ° C pendant 8 min.
- Injecteur porté à 250 °C

L'identification des composés individuels était basée sur la comparaison des indices de rétention linéaire et des spectres de masse des pics avec ceux obtenus à partir d'échantillons authentiques et / ou les librairies NBS75K.L et NIST98.L [478].

1.8. Formulation des émulsions d'eau dans l'huile (E/H)

Les formulations comprennent une phase aqueuse, une phase huileuse et d'autres composants (Tableau 22). Les émulsions ont été préparées selon les modes opératoires typiques utilisés pour préparer des émulsions d'eau dans l'huile (E/H), c'est-à-dire que la phase huileuse a été chauffée jusqu'à 75 °C dans un bécher en verre. La phase aqueuse a été ajoutée à la phase huileuse suivie d'une homogénéisation avec un F25 Ultraturrax à 13000 tr/min pendant 15 min. les échantillons ont été laissés refroidir à température ambiante sous agitation modérée à 150 tr/min, puis conservés à température ambiante.

1.8.1. Mesures rhéologique des crèmes hydratantes

Les propriétés viscoélastiques et la fluidité des crèmes ont été mesurées avec un système de mesure cône-plan sur un rhéomètre compact modulaire (MCR 302, Anton Paar, Autriche, Europe). Le diamètre du cône était de 25 mm. Les tests de balayage par oscillation ont été effectués à une fréquence de 1 Hz afin de connaître la gamme de linéaire-viscoélastique (LVE). Le taux de cisaillement était de 1 à 100 s^{-1} dans les mesures de la fluidité. Les courbes rhéologiques ont été générées en utilisant la viscosité en fonction des taux de cisaillement. La température de mesure était de 25 ° C.

1.8.2. Détermination de l'indice de peroxyde des crèmes hydratantes

On introduit 4g de l'émulsion dans un erlenmeyer de 250 ml auquel on ajoute 30 ml d'une solution d'acide acétique et de chloroforme (3V/2V) en agitant jusqu'à dissolution. Ensuite, 0,5 ml d'une solution d'iodure de potassium (KI) saturée et 30 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés successivement au mélange sous agitation continue. Le titrage est réalisé avec une solution de thiosulfate de sodium 0,01 N sous agitation jusqu'à ce que le jaune soit presque disparu. Puis on ajoute 0,5 ml d'une solution d'amidon à 1% et on poursuit le titrage en agitant afin de libérer tout I_2 de la couche de chloroforme, jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse[479]. Un essai à blanc a été effectué dans les mêmes conditions (V_0 de thiosulfate de sodium 0,01 N), la formulation A a été utilisée pour la détermination de V_0.

- L'indice de peroxyde (**Ip**) exprime en méq/kg est calculé à partir de la formule suivante :

$$\mathbf{Ip= 10\ (V_1-V_0)/m}$$

-m: Masse exacte de crème utilisée (g)

-V_1: volume (ml) du thiosulfate de sodium 0,01N utilisé dans l'essai

-V_0: volume (ml) du thiosulfate de sodium 0,01N utilisé dans l'essai à blanc

1.8.3. Évaluation sensorielle des crèmes hydratantes

Vingt femmes panélistes (âgés de 23 à 30 ans) ont rempli un questionnaire spécial concernant 4 paramètres d'évaluation. Les évaluateurs ont d'abord été introduits au concept général de l'étude, suite à une explication détaillée du test et des descripteurs sensoriels utilisés. Chaque paramètre a été évalué sur une échelle de catégorie avec des termes descriptifs prédéfinis. Pour chaque échantillon, un code de 3 chiffres aléatoires a été attribué. Les échantillons sont présentés dans des récipients identiques. Les panélistes ont reçu les échantillons de crème et un formulaire d'analyse, contenant des instructions pour comparer les formulations en indiquant le terme descriptif qui décrit mieux l'attribut sensoriel sous-évaluation. Chaque produit (environ 2 mg) a été appliqué sur le dos de la main gauche.

1.9. Activité biologiques des résidus

1.9.1. Préparation des extraits aqueux et éthanoliques à partir des résidus

Après avoir été recueillis, les mélanges des résidus solides et de résidus aqueux ont été filtrés. Les résidus solides ont été recueillis et séchés en utilisant une machine de séchage à l'air à environ 60 °C tandis que les résidus liquides ont été recueillis et lyophilisés pour obtenir les extraits aqueux. L'extraction de Soxhlet utilisant de l'éthanol comme solvant a été effectuée pour tous les résidus solides pour obtenir les extraits éthanoliques. L'extraction a duré 5 h.

1.9.2. Détermination de l'activité antioxydante

La capacité antioxydante a été mesurée en se basant sur la dégradation du radical DPPH [480]. La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration violette, due à une recombinaison des radicaux DPPH•, mesurable par spectrophotométrie UV. Une solution de DPPH 6 x 10^{-5} M dans l'éthanol a été préparée quotidiennement, protégée de la lumière et stockée à basse température. On dissout 10 mg d'extrait dans 1 ml d'éthanol ou dans une solution 1/1 d'eau/méthanol pour des extraits aqueux. Les échantillons ont été soumis à une sonication pour assurer une dissolution complète. Ensuite, 50 µl de cette solution ont été ajoutés à 2 ml de solution de DPPH et les échantillons ont été mis à l'obscurité pendant 30 minutes. L'absorption a été mesurée à 515 nm par spectrophotométrie UV. En outre, une courbe

d'étalonnage a été mise en place en utilisant des solutions Trolox éthanoliques avec des concentrations connues allant de 100 à 750 µmoles/l. Les mesures ont été effectuées en triplicats, les résultats ont été exprimés en µmole d'équivalents Trolox (TE) par gramme de matière sèche (µM TE/g MS).

1.9.3. Dosage des teneurs en phénols totaux (TPC)

Ce dosage est basé sur une réaction d'oxydo-réduction. Le réactif de Folin est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique. Il est réduit lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. La coloration produite est proportionnelle à la quantité de polyphénols présente dans les extraits végétaux [481]. Pour réaliser ce dosage, 40µl de solution étalon ou d'échantillon dilué ont été ajoutés à 200 µL du réactif de Folin et 3,16 ml d'eau. Après agitation au vortex, 600 µl d'une solution de carbonate de sodium (20%) sont additionnés. Le mélange est ensuite agité au vortex puis placé au bain-marie à 40°C pendant 30 min. Apres refroidissement, l'absorbance de la solution est mesurée à 765. La mesure d'absorbance est réalisée contre une solution de référence ne contenant pas d'extraits de polyphénols mais ayant subi toutes les étapes du dosage. La courbe d'étalonnage est effectuée à partir de solutions d'acide gallique à des concentrations de 0 à 500 mg/L. Les mesures ont été effectuées en triplicats, les résultats sont exprimés en mg d'équivalent acide gallique par g d'extrait (mg EAG/ g extrait).

1.9.4. Dosage des teneurs en flavonoïdes totaux (TFC)

Pour la détermination du contenu en flavonoïdes, dans un tube à essai de 10 ml, on a mélangé 0,3 ml d'extraits, 3,4 ml de méthanol à 30%, 0,15 ml de $NaNO_2$ (0,5 M) et 0,15 ml d'$AlCl_3{,}6H_2O$ (0,3 M). Après 5 min, on a ajouté 1 ml de NaOH (1 M). La solution a été bien mélangée et l'absorbance a été mesurée à 506 nm. La courbe standard pour les flavonoïdes totaux a été réalisée à l'aide d'une solution mère de rutine (0 à 100 mg/l) [482]. Les mesures ont été effectuées en triplicats, les teneurs ont été exprimés en milligrammes d'équivalents de rutine par g d'extrait (mg Ru/ g extrait).

1.9.5 Détermination de l'activité antibactérienne

1.9.5.1 Bacteria strains

Trois bactéries à Gram-positif [*Staphylococcus epidermidis* CIP 444, *S. aureus* ATCC 25923 and *Enterococcus feacalis* ATCC 29212] et deux bactéries à Gram-négatif [*Escherichia coli*

ATCC 35218 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853] ont été utilisées pour étudier la capacité antibactérienne des extraits des résidus d'ATOC.

1.9.5.2 Détermination des CMI et CMB

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) et les concentrations minimales bactéricides (CMB) ont été déterminées à l'aide des méthodes de dilution en bouillon [483].
Des séries des dilutions successives des différents extraits dans MHB (bouillon Mueller Hinton) ont été préparées dans une plaque à 96 puits (200µL par puits) (Corning® Costar® 3598, Corning, NW 14831, USA). Les puits sans extrait ajouté ont été utilisés comme contrôle de croissance positive. Une suspension bactérienne diluée a été préparée à partir de chaque souche et ajoutée à chaque puits pour donner une concentration finale de 5 x 10^5 unités de formation de colonies (Cfu) / ml, confirmées par des dénombrements viables. Les puits sans inoculum bactérien ont été utilisés comme contrôle de croissance négative. Les plaques ont été incubées pendant 24 h à 37 °C. Le contenu des puits ne montrant pas de croissance visible a été plaqué sur du « brain heart agar » (BHA) et le nombre de colonies a été compté après incubation pendant une nuit à 37 °C pour déterminer le CMB. Le CMB a été définie comme la plus faible concentration réduisant l'inoculum initial de ≥99,9%. Le CMI et le CMB ont été déterminés pour toutes les souches. Pour chaque souche, au moins trois déterminations indépendantes ont été effectuées.

1.10 Fabrication des panneaux de fibres par thermopression

1.10.1 Pré-traitement des tourteaux

1.10.1.1 Délipidation des tourteaux

L'huile résiduelle dans les tourteaux issues de l'extrusion mono-vis a été extraite en utilisant un extracteur Soxhlet pendant 5 h et du cyclohexane comme solvant d'extraction. Ces tourteaux délipidés sont utilisés pour la fabrication des plaques 6 à 9.

1.10.1.2 Pré-séchage des tourteaux

La moitié des tourteaux délipidés et non-délipidés a été séchée dans une étuve ventilé (55° C, 12 h) avant le moulage. Ces tourteaux sont utilisés pour la fabrication des plaques n° 1, 2, 5, 6 et 7.

1.10.1.3 Mode opératoire de fabrication des plaques *thermopressées*

Les tourteaux des graines de fenouil sont moulés par thermopressage à l'intérieur d'un moule en aluminium. Une presse hydraulique de 400 tonnes (fabriquée par la société Pinette Emidecau Industries) est utilisée, des panneaux de fibres carrés de 135 mm sont produits (Figure 32). La quantité de tourteau pour toutes les expériences était de 200 g avec une température de moule (θ) de 200° C. Le taux d'humidité (H_{IR}) de ces tourteaux varie de 1,73 à 7,84%, la pression (P) appliquée est de 10 à 20 MPa et un temps de moulage de 120 à 300 s (Tableau 24).

1.10.2 Caractérisations physiques et mécaniques

1.10.2.1 Densité mesurée

La densité des éprouvettes équilibrées peut être déterminée en mesurant les dimensions d'éprouvettes de flexion, parallélépipédiques, et en les pesant. Pour chaque série d'éprouvette, la densité apparente mesurée est moyennée sur trois valeurs.

1.10.2.2 Résistance à la rupture en flexion des plaques thermopressées

La résistance à la rupture en flexion est déterminée selon la norme française NF EN 310 à l'aide d'une machine d'essai Instron 33R4204 (USA) (Figure 33) équipée d'une cellule de pesée de 500 N. L'essai de flexion permet par la même occasion d'accéder au module d'élasticité en flexion (Mpa). La méthode utilisée met en œuvre un dispositif de flexion en trois points. Elle consiste à déformer à l'aide d'un poinçon une éprouvette reposant sur deux appuis. Le poinçon se déplace à la vitesse de 2 mm/min et la force F est appliquée à égale distance des appuis (écartement de 100 mm entre le poinçon et chaque appui). Les éprouvettes sont découpées dans les plaques thermopressées et disposent d'une largeur d'environ 30 mm (découpe de quatre éprouvettes de flexion par plaque). Avant toute analyse, elles sont équilibrées en enceinte climatique (60 % d'humidité relative (HR) à 25°C) pendant trois semaines.

La courbe enregistrée expérimentalement (courbe charge-déformation) permet d'observer l'évolution de la force F appliquée (en N) en fonction du déplacement d (en mm).

- Exprimé en MPa, le module d'élasticité en flexion ($\mathbf{E_f}$) est calculé à l'aide de la tangente à l'origine de la courbe :

$$\mathbf{E_f = (l^3 / 4bt^3)*(F_2 - F_1/d_2 - d_1)}$$

-l est la distance entre les centres des appuis (l = 100 mm).

-b est la largeur de l'éprouvette mesurée au Vernier au centre de l'éprouvette (b ≈ 30 mm).

-t est l'épaisseur de l'éprouvette mesurée au Vernier au centre de l'éprouvette (~7 mm).

-F_1 doit être approximativement égale à 10 % de la charge de rupture et **F_2** à 40 % de la charge de rupture ; **d_1** et **d_2** sont les déplacements correspondants.

- S'exprimant également en MPa, la résistance à la rupture en flexion (σ_{rf}) s'exprime par la relation suivante :

$$\sigma_{rf} = 3F_{rupture}I/2bt^2$$

-$F_{rupture}$ est la force à la rupture (ou force maximale, charge de rupture) (en N).

1.10.2.3 Résistance au choc Charpy

Le principe du choc Charpy est celui de la flexion d'une éprouvette (sans entaille dans notre cas) reposant sur les deux appuis simples. La machine Charpy (Testwell Wolpert (France), 0-40 daN.cm) est utilisée pour évaluer la résistance au choc des éprouvettes selon la norme française NF EN ISO 179, y compris l'énergie absorbée (W) et la résilience (K). Les éprouvettes ont une longueur de 60 mm et une largeur de 13 mm. Les mesures de résistance aux chocs ont été effectuées à 23 °C en utilisant la technique de flexion à trois points, avec une séparation de la poignée de 25 mm. Les éprouvettes d'essai ont été coupées et équilibrées dans une chambre climatique (60% HR, 25 °C) pendant trois semaines avant d'être testés. Toutes les déterminations ont été réalisées à travers huit répétitions.

A partir de l'énergie absorbée (W_0) en daN.cm lue sur l'échelle 0-40 daN.cm du cadran de l'appareil, il est possible d'accéder aux grandeurs suivantes :

- **W** (en J), énergie absorbée :

$$W=W_0/10$$

- **K** (en KJ/m^2), résilience transversale :

$$K=1000W/be$$

-b est la largeur de l'éprouvette en son centre (en mm)

-e est l'épaisseur de l'éprouvette en son centre (en mm)

1.10.2.4 Dureté de surface

Un duromètre (Bareiss, Allemagne) est utilisé pour évaluer la dureté de surface (Shore D) des panneaux de fibres selon la norme française NF EN ISO 868. Toutes les déterminations sont effectuées à travers 40 répétitions (20 répétitions pour chaque surface du panneau de fibres).

1.10.2.5 Affinité pour l'eau

Quatre échantillons de 50 mm x 50 mm sont utilisés pour déterminer le taux de gonflement (TS) et le taux d''absorption d'eau (WA) des panneaux de fibres. Pour cela, les échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée à 25 ° C pendant 24 h (Figure 34). TS a été déterminé selon

la norme française NF EN 317 et l'épaisseur de chaque échantillon a été mesurée à quatre points, à mi-chemin de chaque côté à 10 mm du bord avant et après trempage dans de l'eau distillée. Cette grandeur traduit l'augmentation relative du volume de solide lorsque celui-ci est saturé en eau. Alors que le taux d'absorption est une grandeur qui traduit le nombre de fois que le solide est capable d'absorber son poids en eau lorsqu'il en est saturé. Chaque échantillon a été pesé à une précision de 0,01 g pour déterminer les valeurs de WA.

1.11 La technologie de fabrication du pain

Pour déterminer l'influence des graines d'ATOC sur la qualité du pain, la poudre des graines de des tourteaux a été ajoutée à 2%, 4% et 6% de la quantité de farine de blé entier. Tous les ingrédients ont été mélangés pendant 5±1 min à une vitesse minimale à l'aide d'un mélangeur de pâte (BEAR Varimixe) (Wodschow & Co, Danemark). Les échantillons de pâte ont été fermentés pendant 25 min à une température de 36 ± 2 °C. Les échantillons de pain ont ensuite été cuits à une température de 200±5 ° C pendant 20 min dans un *Four à convection* à chariot *rotatif* (Sveba Dahlen, Sweeden) puis refroidis à température ambiante de 22 ± 2 ° C pendant 2 h.

1.11.1 Matières premières pour la préparation de pain

La farine de blé entier (GmbH Rigas Dzirnavnieks, Lettonie), l'isolat de protéines de blé Arise 5000 (GmbH Lorima, Allemagne), le sucre (GmbH Dan sucker), le sel, la levure sèche (GmbH SILesaffre, France) ont été achetés sur le marché local de Jelgava, Lettonie.

1.11.2 Calcul théorique de la valeur nutritive du pain

La valeur nutritive du pain a été calculée à l'aide de facteurs de conversion conformément au règlement n °1169/2011 de l'UE sur la provision de renseignements sur les aliments aux consommateurs:

* Carbohydrates, 4 kcal g-1;

* Protéines, 4 kcal g-1;

* Lipides, 9 kcal g-1;

* Fibres, 2 kcal g-1.

1.11.3 Determination de la teneur en humidité

La teneur en humidité du pain de protéines a été déterminée selon la méthode standard ISO 712: 2009. Les mesures ont été effectuées en triplicats.

1.11.4 Détermination de la dureté du pain

Le test de dureté du pain a été effectué le jour de la cuisson, au moins 2 h après la cuisson. La dureté des échantillons a été mesurée à l'aide de TA-XT plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Royaume-Uni) avec les paramètres suivants: sonde - cylindre en aluminium de 25 mm de diamètre; vitesse d'essai : 1 mm/s; force de déclenchement : 0,049 N et distance : 4 mm à la tranche de pain. Toutes les valeurs sont données en moyenne de six mesures.

1.11.5 Determination de la couleur du pain

Pour mesurer la couleur des échantillons, un Color Tec-PCM / PSM (Precision Microsensors Inc., USA) a été utilisé en fonction du système de couleurs CIE L* a* b*. Dans le système de couleurs CIE L* a* b*: L* 0 = noir, 100 = blanc; a* valeur (+) = rouge, value (-) = vert; b* valeur (+) = jaune, valeur (-) = bleu. La couleur a été mesurée à cinq points différents dans chaque miette et la valeur moyenne est calculée pour chaque échantillon.

La différence de couleur totale (ΔE) a été définie par les équations de Minolta (1, 2):

$\Delta L = (L - L_0)$; $\Delta a = (a - a_0)$; $\Delta b = (b - b_0)$ (1)

$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ (2)

L, a et b – valeurs mesurées des échantillons de pain avec de la farine d'ATOC

L_0, a_0 and b_0 – valeurs du pain contrôle

1.11.6 Evaluation sensorielle du pain

Les échantillons de pain ont été analysés par 31 panélistes (étudiants et experts alimentaires de la Faculté de technologie alimentaire, Université d'agriculture de Lettonie) des deux sexes âgés de 20 à 32 ans. Les échantillons ont été présentés aux participants dans des contenants identiques étiquetés avec des nombres aléatoires à 3 chiffres. Un test d'acceptation a été appliqué pour attribuer le degré de préférence en utilisant une échelle hédonique à 5 points. L'échelle varie de 1 à 5 avec 1 signifiant le moins de score (je n'aime pas du tout) et 5 points les plus élevés (j'adore).

1.11.7 Determination de la teneur en phénols totaux (TPC) et de la capacité antioxydante équivalente au Trolox (TEAC) du pain

Pour chaque échantillon, 1 g de pain a été extrait avec une solution éthanol / acétone / eau (7/7/6 v/v/v) dans un bain à ultrasons YJ5120-1 (Oubo Dental, USA) à 35 KHz pendant 10 min à 20 ± 1 °C. Le mélange a été centrifugé (CM-6MT (Elmi Ltd., Lettonie) à 3500 pendant 5 min [484]. Le pain résiduel a ensuite été extrait avec la même procédure et le surnageant a été combiné. Le processus d'extraction a été effectué en triplicat pour chaque échantillon.

Le TPC de l'extrait de pain a été déterminé par la méthode de Folin-Ciocalteu avec quelques modifications [485]. Une quantité de 0,5 ml d'extrait a été mélangé avec 2,5 ml de réactif Folin-Ciocalteu (dilué 10 fois avec de l'eau), 3 minutes plus tard, 2 ml de carbonate de sodium (Na_2CO_3) (75 g/l) ont été ajoutés et mélangés. Le mélange a été laissé au repos pendant 30 minutes dans l'obscurité à température ambiante, et l'absorbance a été mesurée à 765 nm. Le TPC a été calculé à partir de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique et les résultats ont été exprimés en équivalent d'acide gallique (EAG)/100 g MS des échantillons. Les mesures ont été effectuées en triplicat pour chaque extrait.

L'activité antioxydante de l'extrait a été mesurée avec la méthode de DPPH avec de légères modifications [348]. Une solution de DPPH a été préparée à nouveau en dissolvant 4 mg de DPPH dans 100 ml de methanol. Ensuite, 0,5 ml d'extrait a été ajouté dans un tube contenant 3,5 ml de solution de DPPH. Le mélange a ensuite été incubé dans l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. L'absorbance a été mesurée à 517 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS JENWAY 6300. L'activité de piégeage des radicaux a été exprimée en équivalent équivalent de Trolox (TE) 100/g MS des échantillons. Les mesures ont été effectuées en triplicat pour chaque extrait.

1.12 Appareillage d'hydrogénation de l'huile d'amarante

Un mélange de 1g d'huile d'amarante dans 6 ml de cyclohexane et de 100 mg à 250 mg de platine 5% sur charbon (Pt/C) (Tableau 37) est introduit dans un autoclave de 100 mL en acier inoxydable TOP-industries équipé d'une vanne d'introduction et d'évacuation des gaz et d'une vanne pour le prélèvement du milieu réactionnel. Le cyclohexane est ajouté afin de diminuer la viscosité de l'huile; il n'a aucune réaction avec l'huile ou le catalyseur. Le réacteur est fermé puis purgé 3 fois avec 3 bar-hydrogène sous agitation (300 tr / min), il est ainsi chauffé dans un bain d'huile à 170 ° C et sous pression de l'ordre de 10 ou 20 bars d'hydrogène (Tableau 37). A la fin de la réaction (après une période de 8 heures), le bain d'huile est enlevé et le réacteur est laissé refroidir à température ambiante puis dépressurisé lentement (Figure 58). Le mélange

réactionnel est alors récupéré puis filtré à travers un entonnoir de filtration Buchner. Le solvant est éliminé dans un évaporateur rotatif avec un bain à 40 ° C maximum.

1.13 Estimation de la teneur en rutine dans les feuilles d'amarante

1.13.1 Site expérimental

Les expériences au champ ont été menées en 2015 entre Août et Novembre à El-Rmayleh (Proche de Beyrouth, Liban). Les plantes ont été semées et récoltées manuellement. Le taux de semis était de 2 kg/ha et la profondeur de semis était de 2,5 cm. La figure 64 ci-dessous, présente les conditions climatiques qui ont dominé au cours de notre expérimentation.

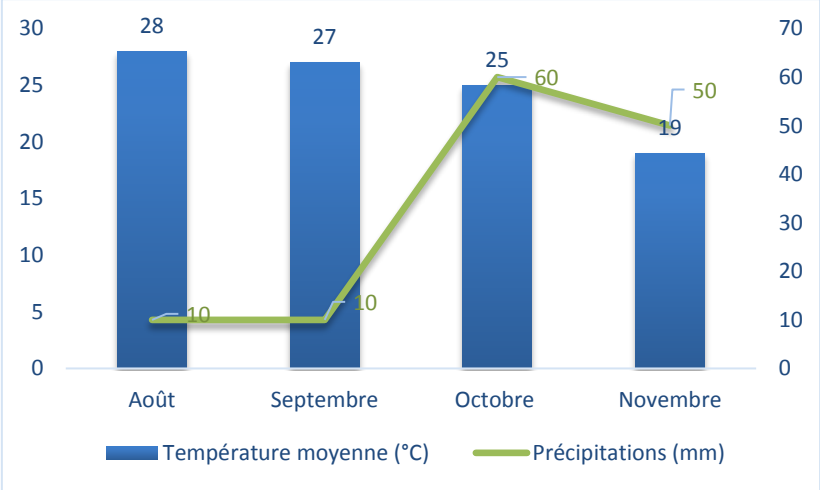


Figure 64: Moyennes météorologiques annuelles à Beyrouth[486]

1.13.2 Préparation de la solution d'échantillon

Une quantité de 0,1-0,5 g de la matière végétale broyée a été extraite avec 10 ml de solution (méthanol-acide acétique-eau (100: 2: 100)) pendant 1 heure sur un agitateur à la température ambiante[487]. Ensuite, 2 ml de l'extrait ont été centrifugés pour 10 min à 2000 rot/min. La solution a été filtrée à travers un microfiltre à membrane en cellulose. Le filtrat a été appliqué ainsi pour la HPLC.

1.13.3 Quantification de la rutine

1.13.3.1 Préparation de solutions étalons

Des solutions stock standard de rutine ont été préparées dans de l'éthanol, à une concentration de 1, 5, 10 et 15 ppm. Toutes les solutions d'échantillons ont été filtrées à travers un filtre à membrane de 0,22 µm et injectées directement. La rutine a été quantifiée par séparation par

HPLC à 350 nm. La courbe d'étalonnage était une régression linéaire, ajustée aux valeurs des 3 réplicas obtenues à chacune des quatre concentrations, le coefficient de corrélation (R^2) était de 0,9977.

1.13.3.2 Conditions de l'HPLC

L'analyse chromatographique a été réalisée en utilisant la colonne C18 (4,6 mm × 250 mm) en tant que phase stationnaire et le méthanol: acétonitrile: eau (10:10:75) contenant 5% d'acide acétique comme phase mobile. Le débit et le volume d'injection ont été de 1,0 ml/min et de 10 µm, respectivement. Les pics chromatographiques de l'analyse ont été confirmés en comparant leur temps de rétention et leurs spectres UV avec ceux du standard. Toutes les opérations chromatographiques ont été effectuées à température ambiante. Les données quantitatives ont été calculées à partir de la courbe d'étalonnage de la rutine. Les valeurs moyennes des trois réplicats sont exprimées en mg/g MS.

1.14 Analyses statistiques

Pour l'ensemble des expérimentations, les résultats sont présentés comme moyenne ± écart type. Une analyse statistique (ANOVA, Test de Tukey, comparaison deux à deux, $p<0,05$) a été utilisée pour indiquer les différences significatives entre les échantillons. Les coefficients de corrélation linéaire (R^2) ont été calculés à l'aide du logiciel Microsoft Excel 2010.

Conclusions générales

- ✓ La teneur et la composition des huiles végétales des graines de fenouil, de cumin et de carvi peuvent varier en fonction de leurs origines géographiques. Cependant, toutes ces espèces sont considérées comme une riche source en huiles végétales et essentielles avec des contenus élevés de l'acide gras exceptionnel, l'acide pétrosélinique et d'autres composés bioactifs. Ainsi, ces caractéristiques en font des compétents potentiels pour devenir des ingrédients alimentaires 'novels' comme dans le cas de l'huile de coriandre. Le contenu nutritif des différentes graines et tourteaux étaient dépendants de leurs origines, les tourteaux délipidés ont montré des valeurs plus importantes que celles hydrodistillés, De plus, leurs activités biologiques n'était pas affecté par l'extraction des huiles, notamment dans le cas des tourteaux délipidés, ils peuvent être donc considérés comme une source importante en molécules biosourcées.
- ✓ Les conditions optimales pour l'obtention d'un rendement maximal par l'extrusion mono-vis étaient une distance vis/buse de 2 mm et un diamètre de buse de 8 mm. Bien que le rendement en huiles des graines des différentes espèces était inférieur à ceux obtenues par extraction au solvant, une meilleure qualité d'huile est obtenue par pression sans affecter la composition en acides gras. Les tourteaux de presse peuvent être utilisés comme sources d'une huile essentielle et d'antioxydants naturels.
- ✓ Des panneaux de fibres renouvelables et biodégradables ont été successivement fabriqués à partir des tourteaux issus de la pression des graines de fenouil par thermopression. Ceci est dû à l'action des protéines et des fibres agissant comme liant naturel et charges renforçantes. Les meilleures propriétés mécaniques et physiques ont été observées dans la plaque issue des tourteaux déshuilés à leur humidité naturelle moulés à une température de moule de 200 °C, une pression appliquée de 20 MPa et un temps de moulage de 120 sec. Ce type de plaque peut être utilisé comme un panneau de type P2 (panneau d'agencement, y compris les meubles, utilisé en milieu sec).
- ✓ Des poudres de graines et des tourteaux de presse (farines aromatisées) de fenouil, cumin, carvi et chia ont été ajoutées dans des formulations de pain à 2,4 et 6%. Les produits obtenus ont reçu des meilleurs caractéristiques qualitatives (surtout ceux qui sont enrichis avec 4%) par rapport au pain contrôle. Généralement, les pains enrichis avec les tourteaux de presse ont montré de meilleures caractéristiques nutritives et sensorielles alors que ceux enrichis avec des poudres de graines ont une meilleure activité antioxydante.

- ✓ L'addition des huiles végétales (fenouil, amarante), d'huile essentielle (fenouil) et du squalane dans les formulations des émulsions E/H ont montré des effets bénéfiques sur leurs propriétés rhéologiques en termes de viscosité et élasticité et sur leurs profils sensoriels notamment dans le cas de squalane. De plus, une diminution de leur état d'oxydation dans le cas d'ajout de squalane ou d'huile essentielle a été observée.
- ✓ Du squalène a été isolé de l'huile d'amarante par chromatographie sur colonne (cyclohexane à 1% de l'éther diéthylique) avec une pureté de 97%. D'autre part, les conditions optimales trouvées pour hydrogéner 1g d'huile d'amarante étaient : 250g de 5% de Pt/C pendant 8 heures à 20 bars et 170°C, une huile plus stable est donc obtenue. Les teneurs en rutine ont été évaluées dans cinq phases de croissance de l'amarante, la teneur la plus élevée est obtenue au stade du début de la fructification (151,97 mg/g MS), cependant, une bonne teneur en rutine a été trouvée durant les différentes phases de croissance.

Références

[1] P. Thy, B. M. Jenkins, S. Grundvig, R. Shiraki, and C. E. Lesher, "High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes," *Fuel*, vol. 85, no. 5, pp. 783–795, 2006.

[2] A. C. Ngakegni-Limbili, B. Zebib, M. Cerny, G. Tsiba, A. M. Elouma Ndinga, Z. Mouloungui, I. Fourastier, and J.-M. Ouamba, "*Aframomum stipulatum* (Gagnep) and *Aframomum giganteum* as Aroma Tincto Oleo Crops resources: essential oil, fatty acids, sterols, tocopherols, and tocotrienols composition of different fruit parts of Congo varieties," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 93, no. 1, pp. 67–75, 2013.

[3] M. Olle and I. Bender, "The content of oils in umbelliferous crops and its formation," *Agron. Reasearch*, vol. 8, no. 3, pp. 687–696, 2010.

[4] N. Tsevegsuren, K. Aitzetmuller, and K. Vosmann, "*Geranium sanguineum* (Geraniaceae) seed oil: A new source of petroselinic and vernolic acid," *Lipids*, vol. 39, no. 6, pp. 571–576, Jun. 2004.

[5] Q. H. Nguyen, T. Talou, M. Cerny, P. Evon, and O. Merah, "Oil and fatty acid accumulation during coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit ripening under organic cultivation," 2015.

[6] S. M. Venkateshappa and K. P. Sreenath, "Potential Medicinal Plants of Lamiaceae," *Am. Int. J. Res. Formal, Appl. Nat. Sci.*, vol. 13, no. 239, pp. 2328–3777, 2013.

[7] M. Capitani, V. Ixtaina, S. Nolasco, and M. Tomas, "Microstructure,chemical composition and mucilage exudation of chia (*Salvia hispanica* L.) nutlets from Argentina," *J. Sci. Food Agric.*, pp. 1–7, 2013.

[8] R. Ayerza and W. Coates, "Composition of chia (Salvia hispanica) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America," *Trop. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 131–135, 2004.

[9] R. Ayerza and W. Coates, "Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.)," *Ind. Crops Prod.*, vol. 34, no. 2, pp. 1366–1371, 2011.

[10] J. T. Budin, W. M. Breene, and D. H. Putnam, "Some compositional properties of seeds and oils of eight Amaranthus species," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 4, pp. 475–481, 1996.

[11] T. H. Gamel, A. S. Mesallam, A. A. Damir, L. A. Shekib, and J. P. Linssen, "Characterization of Amaranth Seed Oils," *J. Food Lipids*, vol. 14, no. 3, pp. 323–334, 2007.

[12] T. H. Gamel, J. P. Linssen, A. S. Mesallam, A. A. Damir, and L. A. Shekib, "Seed treatments affect functional and antinutritional properties of amaranth flours," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 86, no. 7, pp. 1095–1102, 2006.

[13] P. Kraujalis, P. R. Venskutonis, V. Kraujalienė, and A. Pukalskas, "Antioxidant properties and preliminary evaluation of phytochemical composition of different anatomical parts of Amaranth," *Plant Foods Hum. Nutr.* , vol. 68, pp. 322–328, 2013.

[14] H.-P. He, Y. Cai, M. Sun, and H. Corke, "Extraction and purification of squalene from amaranthus grain," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, pp. 368–372, 2002.

[15] B. Kamm and M. Kamm, "Principles of biorefineries," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 64, no. 2, pp. 137–145, 2004.

[16] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, 2010.

[17] J. van Haveren, E. L. Scott, and J. Sanders, "Bulk chemicals from biomass," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 2, no. 1, pp. 41–57, 2008.

[18] J. H. Clark, "Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 7, pp. 603–609, 2007.

[19] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, "The path forward for biofuels and biomaterials," *Am. Assoc. Adv. Sci.*, vol. 311, no. 5760, pp. 484–489, 2006.

[20] A. R. Morais and R. Bogel-Lukasik, "Green chemistry and the biorefinery concept," *Sustain. Chem. Process.*, vol. 1, no. 1, p. 18, 2013.

[21] H. Cheng and L. Wang, "Lignocelluloses feedstock biorefinery as petrorefinery substitutes," *INTECH-Biomass Now – Sustain. Growth Use*, pp. 347–388, 2013.

[22] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chauda, and M. Naveen, "Biorefineries: current status, challenges, and future direction," *Energy & Fuels 2006,* vol. 20, pp. 1727–1737, 2006.

[23] M. Andersen and P. Kiel, "Integrated utilisation of green biomass in the green biorefinery," *Ind. Crops Prod.*, vol. 11, no. 2, pp. 129–137, 2000.

[24] K. Hill and R. Hofer, *Sustainable Solutions for Modern Economies*. Cambridge: RSC Pub, 2009.

[25] F. Beaudoin, O. Sayanova, R. P. Haslam, I. Bancroft, and J. A. Napier, "Oleaginous crops as integrated production platforms for food, feed, fuel and renewable industrial feedstock," *OCL*, vol. 21, no. 6, 2014.

[26] S. Kim and B. E. Dale, "Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues," *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, no. 4, pp. 361–375, 2004.

[27] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, and G. Knothe, *Biodiesel Production Technology,* 2004.

[28] T. Vanhercke, C. Wood, and S. Stymne, "Metabolic engineering of plant oils and waxes for use as industrial feedstocks," *Plant Biotechnol.*, vol. 11, no. 2, pp. 197–210, 2013.

[29] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. M. Vargas, "Transesterification of vegetable oils: a review," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 3, pp. 199–210, 1998.

[30] A. M. Rabasco Alvarez and M. L. González Rodríguez, "Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations," *Grasas y Aceites*, vol. 51, no. 12, pp. 74–96, 2000.

[31] V.-M. Popa, A. Gruia, D. -Raba, D. Dumbrava, C. Moldovan, D. Bordean, and C. Mateescu, "Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania," *J. Agroaliment. Process. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 136–140, 2012.

[32] J. Orsavova, L. Misurcova, J. V. Ambrozova, R. Vicha, and J. Mlcek, "Fatty Acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids.," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 12871–90, 2015.

[33] V. Kostik, S. Memeti, and B. Bauer, "Fatty acid composition of edible oils and fats," *J. Hyg. Eng. Des.*, pp. 112–116, 2015.

[34] J.-M. Kim, S.-M. Chang, I.-H. Kim, Y.-E. Kim, J.-H. Hwang, K.-S. Kim, and W.-S. Kim, "Design of optimal solvent for extraction of bio-active ingredients from mulberry leaves,"

Biochem. Eng. J., vol. 37, no. 3, pp. 271–278, 2007.

[35] C. Ofori-Boateng, L. Keat Teong, and L. JitKang, "Comparative exergy analyses of Jatropha curcas oil extraction methods: Solvent and mechanical extraction processes," *Energy Convers. Manag.*, vol. 55, pp. 164–171, 2012.

[36] J. L. Luque-García and M. D. Luque de Castro, "Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment," *J. Chromatogr. A*, vol. 1034, no. 1–2, pp. 237–242, 2004.

[37] P. K. Mamidipally and S. X. Liu, "First approach on rice bran oil extraction using limonene," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 106, no. 2, pp. 122–125, 2004.

[38] K. K. Singh, D. P. Wiesenborn, K. Tostenson, and N. Kangas, "Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 79, no. 2, pp. 165–170, 2002.

[39] W. Nimal Ratnayake and C. Galli, "Fat and fatty acid terminology, methods of analysis and fat digestion and metabolism: a background review paper," *Ann. Nutr. Heal.*, vol. 55, pp. 8–43, 2009.

[40] E. Mäeorg, P. Lääniste, J. Jõudu, and U. Mäeorg, "Some important aspects of sterol analysis of vegetable oils," *Proc. Est. Acad. Sci. Chem*, vol. 56, no. 2, pp. 59–66, 2007.

[41] L. Calpe-Berdiel, J. Méndez-González, G. Llaverias, J. C. Escolà-Gil, and F. Blanco-Vaca1, "Plant sterols, cholesterol metabolism and related disorders," *Biochemical Aspects of Human Nutrition,* pp. 223–242, 2010.

[42] V. Piironen, J. Toivo, R. Puupponen-Pimiä, and A.-M. Lampi, "Plant sterols in vegetables, fruits and berries," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 83, no. 4, pp. 330–337, 2003.

[43] C. Vlahakis and J. Hazebroek, "Phytosterol accumulation in canola, sunflower, and soybean oils: Effects of genetics, planting location, and temperature," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 77, no. 1, pp. 49–53, 2000.

[44] W. Herchi, S. Harrabi, K. Sebei, S. Rochut, S. Boukhchina, C. Pepe, and H. Kallel, "Phytosterols accumulation in the seeds of *Linum usitatissimum* L.," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 47, no. 10, pp. 880–885, 2009.

[45] F. Mansouri, A. Ben Moumen, G. Richard, M. L. Fauconnier, M. Sindic, H. Serghini-Caid, and A. Elamrani, "Phytosterols composition of virgin olive oils from cultivars introduced in eastern Morocco in comparison to *Picholine Marocaine*," *Environ. Sci*, vol. 6, no. 8, pp. 2322–2329, 2015.

[46] T. Milkova, A. Popov, A. Selva, and U. Vettori, "Sterol composition of Bulgarian soya and corn oils.," *Nahrung*, vol. 21, no. 1, pp. 7–12, 1977.

[47] M. Priya Rajendran, B. Pallaiyan, and N. Selvaraj, "Chemical composition, antibacterial and antioxidant profile of essential oil from *Murraya koenigii* (L.) leaves," *AJP Avicenna J Phytomed*, vol. 4, no. 43, pp. 200–214, 2013.

[48] N. Sadgrove and G. Jones, "A contemporary introduction to essential oils: chemistry, bioactivity and prospects for australian agriculture," *Agriculture*, vol. 5, no. 1, pp. 48–102, Mar. 2015.

[49] N. Dagli, R. Dagli, R. S. Mahmoud, and K. Baroudi, "Essential oils, their therapeutic properties, and implication in dentistry: A review.," *J. Int. Soc. Prev. Community Dent.*, vol. 5, no. 5, pp. 335–40, 2015.

[50] M. Hyldgaard, T. Mygind, and R. L. Meyer, “Essential oils in food preservation: Mode of action, synergies, and interactions with food matrix components,” *Front. Microbiol.*, vol. 3, pp. 1–24, 2012.

[51] C. . Bagamboula, M. Uyttendaele, and J. Debevere, “Inhibitory effect of thyme and basil essential oils, carvacrol, thymol, estragol, linalool and p-cymene towards *Shigella sonnei* and *S. flexneri*,” *Food Microbiol.*, vol. 21, no. 1, pp. 33–42, 2004.

[52] N. Balasundram, K. Sundram, and S. Samman, “Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses,” *Food Chem.*, vol. 99, pp. 191–203, 2006.

[53] L. R. Fukumoto and G. Mazza, “Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, p. 3597−3604, 2000.

[54] T. P. T. Cushnie and A. J. Lamb, “Antimicrobial activity of flavonoids,” *Int. J. Antimicrob. Agents*, vol. 26, no. 5, pp. 343–356, 2005.

[55] S. de Pascual-Teresa, D. A. Moreno, and C. García-Viguera, “Flavanols and anthocyanins in cardiovascular health: a review of current evidence,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 1679–1703, 2010.

[56] L. Morton, R. Abu-Amsha Caccetta, I. Puddey, and K. Croft, “Chemistry and Biological Effects of Dietary Phenolic Compounds: Relevance to Cardiovascular Disease,” *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, vol. 27, pp. 152–159, 2000.

[57] D. Treutter, “Significance of flavonoids in plant resistance: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 147–157, 2006.

[58] A. Ghasemzadeh and N. Ghasemzadeh, “Flavonoids and phenolic acids: Role and biochemical activity in plants and human,” *J. Med. Plants Res.*, vol. 5, no. 31, pp. 6697–6703, 2011.

[59] A. Khoddami, M. Wilkes, and T. Roberts, “Techniques for analysis of plant phenolic compounds,” *Molecules*, vol. 18, no. 3, pp. 2328–2375, 2013.

[60] K. Datta, S. Sinha, and P. Chattopadhyay, “Reactive oxygen species in health and disease,” *Natl. Med. J. India*, vol. 13, no. 6, pp. 304–310, 2000.

[61] R. Szymanska, P. Pospisil, and J. Kruk, “Plant-derived antioxidants in disease prevention,” *Oxid. Med. Cell. Longev.*, vol. 2016, pp. 1–2, 2016.

[62] S. B. Kedare and R. P. Singh, “Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay.,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 412–22, 2011.

[63] M. Balouiri, M. Sadiki, and S. K. Ibnsouda, “Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review,” *J. Pharm. Anal.*, vol. 6, no. 2, pp. 71–79, 2016.

[64] A. Klančnik, S. Piskernik, B. Jeršek, and S. S. Možina, “Evaluation of diffusion and dilution methods to determine the antibacterial activity of plant extracts,” *J. Microbiol. Methods*, vol. 81, no. 2, pp. 121–126, 2010.

[65] A. K. Jäger and S. Holm Freiesleben, “Plants correlation between plant secondary metabolites and their antifungal mechanisms–A Review,” *Med. Aromat. Plants*, vol. 3, no. 2, 2014.

[66] A. . Ribera and G. Zuñiga, “Induced plant secondary metabolites for phytopatogenic fungi control: a review,” *J. soil Sci. plant Nutr.*, vol. 12, 2012.

[67] A. Singh and D. K. Singh, “Molluscicidal activity of *Lawsonia inermi*s and its binary and

tertiary," *Indian J. Exp. Biol.*, vol. 39, no. 3, pp. 263–268, 2001.

[68] P. H. Canter, H. Thomas, and E. Ernst, "Bringing medicinal plants into cultivation: opportunities and challenges for biotechnology.," *Trends Biotechnol.*, vol. 23, no. 4, pp. 180–5, 2005.

[69] L. Christensen and K. Brandt, "Bioactive polyacetylenes in food plants of the Apiaceae family: occurrence, bioactivity and analysis," *J. Pharm. Biomed.*, vol. 41, pp. 683–693, 2006.

[70] "Ombelles, Corymbes et Cymes - aquarelle-bota-clairefelloni." [Online]. Available: http://www.aquarelle-bota-clairefelloni.com/article-ombelles-corymbes-et-cymes-107086313.html. [Accessed: 23-Apr-2017].

[71] "Famille des Apiacées : caractères généraux," 2015. [Online]. Available: http://www.gilbertjac.com/4_fleurier/Presentation_familles/Apiacees.html. [Accessed: 23-Apr-2017].

[72] M. Aćimović and L. Kostadinović, "Apiaceae seeds as functional food," *J. Agric.*, vol. 60, no. 3, pp. 237–246, 2015.

[73] E. Bagci, "Fatty acids and tocochromanol patterns of some Turkish Apiaceae (Umbelliferae) plants; a chemotaxonomic approach," *Acta Bot. Gall.*, vol. 154, no. 2, pp. 143–151, 2007.

[74] B. Reiter, M. Lechner, and E. Lorbeer, "The fatty acid profiles - including petroselinic and cis-vaccenic acid - of different Umbelliferae seed oils," *Lipid - Fett*, vol. 100, no. 11, pp. 498–502, 1998.

[75] R. Kleiman and G. F. Spencer, "Search for new industrial oils: Umbelliflorae—seed oils rich in petroselinic acid," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 59, no. 1, pp. 29–38, 1982.

[76] K. E. Barrett, M. R. Green, H. L. Hu, P. Parmar, J. R. Powell, and A. V Rawlings, "Skin care composition," , 2002.

[77] P. Mahendra and S. Bisht, "*Coriandrum sativum*: a daily use spice with great medicinal effect," *Pharmacogn. J.*, vol. 3, no. 21, pp. 84–88, 2011.

[78] M. N. I. Bhuiyan, J. Begum, and M. Sultana, "Chemical composition of leaf and seed essential oil of *Coriandrum sativum* L. from Bangladesh," *Bangladesh J. Pharmacol.*, vol. 4, no. 2, pp. 150–153, 2009.

[79] U. Rajeshwari and B. Andallu, "Medicinal benefits of coriander *(Coriandrum Sativum* L)," *Spatula*, vol. 1, no. 1, pp. 51–58, 2011.

[80] İ. Gülçın, M. Oktay, E. Kıreççı, and Ö. İ. Küfrevıoğlu, "Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts," *Food Chem.*, vol. 83, no. 3, pp. 371–382, 2003.

[81] A. Orav, A. Raal, and Elma. Arak, "Essential oil composition of *Pimpinella anisum* L. fruits from various European countries," *Nat. Prod. Res.*, vol. 22, no. 3, pp. 227–232, 2008.

[82] T. Pavlova, M. Stepanichev, N. Gulyaeva, H. Alavi, G. R. Hassanzadeh, M. Bayat, M. Jafarian, H. Kazemi, and A. Gorji, "Pentylenetetrazole kindling induces neuronal cyclin B1 expression in rat hippocampus," *Neurosci. Lett.*, vol. 392, no. 1–2, pp. 154–158, 2006.

[83] T. Ishikawa, M. Kudo, and J. Kitajima, "Water-soluble constituents of Dill," *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo).*, vol. 50, no. 4, pp. 501–507, 2002.

[84] V. Rădulescu, M. L. Popescu, and D.-C. Ilieş, "Chemical composition of the volatile oil from different plant parts of *Anethum graveolens* l. (Umbelliferae) cultivated in Romania," *Framacia*,

vol. 58, no. 5, pp. 594–599, 2010.

[85] H. Said-Al Ahl, A. Sarhan, A. D. Abou Dahab, E.-S. Abou Zeid, M. Ali, and N. Naguib, "Flavonoids, essential oil and its constituents of *Anethum graveolens* l. herb affected by nitrogen and bio-fertilizers," *Agric. Biol. Sci. J.*, vol. 1, no. 3, pp. 105–109, 2015.

[86] H. A. Soliman, N. A. Eltablawy, and M. S. Hamed, "The ameliorative effect of *Petroselinum crispum* (parsley) on some diabetes complications," *J. Med. Plants Stud.*, vol. 3, no. 34, pp. 92–100, 2015.

[87] M. G. López, I. R. Sánchez-Mendoza, and N. Ochoa-Alejo, "Compartive study of volatile components and fatty acids of plants and in vitro cultures of parsley (*Petroselinum crispum* (Mill) Nym ex Hill)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 3292–3296, 1999.

[88] M. Stankovic, N. Nikolic, L. Stanojevic, and M. Cakic, "The effect of hydrodistillation technique on the yield and composition of essential oil from the seed of *Petroselinum crispum* (mill.) Nym. Ex. A.W. Hill," *Hem. Ind.*, vol. 58, no. 9, pp. 409–412, 2004.

[89] Aziz-ul-ikram, N. Batool Zahra, Z. K. Shinwari, and M. Qaiser, "Ethnomedicinal review of folklore medicinal plants belonging to family apiaceae of Pakistan," *Pakistan J. Bot.*, vol. 47, no. 3, pp. 1007–1014, 2015.

[90] G. Hunault, P. Desmarest, and J. Du Manoir, "Foeniculum vulgare Miller: cell culture, regeneration, and the production of anethole," Springer Berlin Heidelberg, pp. 185–212, 1989.

[91] B. Coşge, M. Kiralan, and B. Gürbüz, "Characteristics of fatty acids and essential oil from sweet fennel (*Foeniculum vulgare* Mill. var. dulce) and bitter fennel fruits (*F. vulgare* Mill. var.vulgare) growing in Turkey," *Nat. Prod. Res.*, vol. 22, no. 12, pp. 1011–1016, 2008.

[92] M. Ghanem, H. Radwan, and E. Mahdy, "Phenolic compounds from *Foeniculum vulgare* (Subsp. piperitum) (Apiaceae) herb and evaluation of hepatoprotective antioxidant activity," *Pharmacognosy*, vol. 4, no. 2, pp. 104–108, 2012.

[93] L. Barros, A. M. Carvalho, and I. C. F. R. Ferreira, "The nutritional composition of fennel (*Foeniculum vulgare*): Shoots, leaves, stems and inflorescences," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 814–818, 2010.

[94] P. Anubhuti, S. Rahul, and C. Kant, "Standardization of Fennel (*Foeniculum vulgare*), its oleoresin and marketed ayurvedic dosage forms," *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 265–269, 2011.

[95] M. I. Nassar, E. A. Aboutabl, Y. A. Makled, E.-D. A. El-Khrisy, and A. F. Osman, "Secondary metabolites and pharmacology of *Foeniculum vulgare* Mill. Subsp. Piperitum," *Rev. Latinoam. química*, vol. 38, no. 2, pp. 103–112, 2010.

[96] M. C. Díaz-Maroto, I. J. Díaz-Maroto Hidalgo, E. Sánchez-Palomo, and M. S. Pérez-Coello, "Volatile components and key odorants of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil extracts obtained by simultaneous distillation−extraction and supercritical fluid extraction," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 13, pp. 5385–5389, 2005.

[97] M. C. Díaz-Maroto, M. S. Pérez-Coello, J. Esteban, and J. Sanz, "Comparison of the volatile composition of wild fennel samples (*Foeniculum vulgare* Mill.) from central Spain," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 18, pp. 6814–6818, 2006.

[98] R. Rahimi and M. R. S. Ardekani, "Medicinal properties of *Foeniculum vulgare* Mill. in traditional Iranian medicine and modern phytotherapy," *Chin. J. Integr. Med.*, vol. 19, no. 1, pp. 73–79, 2013.

[99] M. Nagy, M. Tofană, S. A. Socaci, A. V. Pop, M. D. Borş, A. Fărcaş, and O. Moldovan, "Total Phenolic, Flavonoids and antioxidant capacity of some medicinal and aromatic plants," *Food Sci. Technol.*, vol. 71, no. 2, pp. 209–210, 2014.

[100] M. H. H. Roby, M. A. Sarhan, K. A.-H. Selim, and K. I. Khalel, "Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* L.) and chamomile (*Matricaria chamomilla* L.)," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 437–445, 2013.

[101] M. Oktay, İ. Gülçin, and Ö. İ. Küfrevioğlu, "Determination of in vitro antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extracts," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 263–271, 2003.

[102] G. Ruberto, M. T. Baratta, S. G. Deans, and H. J. D. Dorman, "Antioxidant and antimicrobial activity of *Foeniculum vulgare* and *Crithmum maritimum* essential oils," *Planta Med.*, vol. 66, no. 8, pp. 687–693, 2000.

[103] A. Shahat, A. Ibrahim, S. Hendawy, E. Omer, F. Hammouda, F. Abdel-Rahman, and M. Saleh, "Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of essential oils from organically cultivated fennel cultivars," *Molecules*, vol. 16, no. 12, pp. 1366–1377, 2011.

[104] H. Taie, M. Helal, W. Helmy, and H. Amer, "Chemical composition and biological potentials of aqueous extracts of fennel *(Foeniculum vulgare* L)," *J. Appl. Sci. Res.*, vol. 9, no. 3, pp. 1759–1766, 2013.

[105] S. B. Badgujar, V. V Patel, and A. H. Bandivdekar, "*Foeniculum vulgare* Mill: a review of its botany, phytochemistry, pharmacology, contemporary application, and toxicology.," *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, pp. 1–33, 2014.

[106] N. Mimica-Dukić, S. Kujundžić, M. Soković, and M. Couladis, "Essential oil composition and antifungal activity of *Foeniculum vulgare* Mill. obtained by different distillation conditions," *Phyther. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 368–371, 2003.

[107] G. Singh, S. Maurya, M. P. de Lampasona, and C. Catalan, "Chemical constituents, antifungal and antioxidative potential of *Foeniculum vulgare* volatile oil and its acetone extract," *Food Control*, vol. 17, no. 9, pp. 745–752, 2006.

[108] H. N. Jazani, M. Zartoshti, and S. Shahabi, "Antibacterial effects of iranian *Cuminum cyminum* essential oil on burn isolates of *Pseudomonas aeruginosa*," *Int. J. Pharmacol.*, vol. 4, no. 2, pp. 157–159, 2008.

[109] H. Hajlaoui, H. Mighri, E. Noumi, and M. Snoussi, "Chemical composition and biological activities of Tunisian *Cuminum cyminum* L. essential oil: A high effectiveness against Vibrio spp. strains," *Food Chem.*, vol. 48, no. 8–9, pp. 2186–2192, 2010.

[110] S. Koppula and D. K. Choi, "*Cuminum cyminum* extract attenuates scopolamine-induced memory loss and stress-induced urinary biochemical changes in rats: A noninvasive biochemical approach," *Pharm. Biol.*, vol. 49, no. 7, pp. 702–708, 2011.

[111] M. Nadeem and A. Riaz, "Cumin (*Cuminum cyminum*) as a potential source of antioxidants," *Pakistan J. Food Sci.*, vol. 22, no. 2s, pp. 101–107, 2012.

[112] I. Bettaieb, S. Bourgou, J. Sriti, K. Msaada, F. Limam, and B. Marzouk, "Essential oils and fatty acids composition of Tunisian and Indian cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds: a comparative study," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 91, no. 11, pp. 2100–2107, 2011.

[113] H. Shahnaz, a. Hifza, K. Bushra, and J. I. Khan, "Lipid studies of *Cuminum cyminum* fixed oil," *Pakistan J. Bot.*, vol. 36, no. 2, pp. 395–401, 2004.

[114] M. F. Ramadan, M. M. S. Asker, and M. Tadros, "Antiradical and antimicrobial properties of cold-pressed black cumin and cumin oils," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 234, no. 5, pp. 833–844, 2012.

[115] A. Dua, "A study of antioxidant properties and antioxidant compounds of cumin *Cuminum cyminum,*" *Int. J. Pharm. Biol. Arch.*, vol. 3, no. 5, pp. 1110–1116, 2012.

[116] A. Salehi Sardoei, M. Shahdadneghad, A. Arsalani, and T. Sadeghi, "The effect of solopotasse fertilizer on yield and essential oil of cumin (*Cuminum Cyminum* L.)," *Int. J. Adv. Biol. Biomed. Res.*, vol. 2, no. 9, pp. 2529–2533, 2014.

[117] X.-M. Li, S.-L. Tian, Z.-C. Pang, J.-Y. Shi, Z.-S. Feng, and Y.-M. Zhang, "Extraction of Cuminum cyminum essential oil by combination technology of organic solvent with low boiling point and steam distillation," *Food Chem.*, vol. 115, no. 3, pp. 1114–1119, 2009.

[118] H. B. Sowbhagya, "Chemistry, technology, and nutraceutical functions of cumin (*Cuminum cyminum* L.): An Overview," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–10, 2013.

[119] I. Bettaieb, S. Bourgou, W. A. Wannes, I. Hamrouni, F. Limam, and B. Marzouk, "Essential oils, phenolics, and antioxidant activities of different parts of cumin (*Cuminum cyminum* L.)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 19, pp. 10410–10418, 2010.

[120] D. Gupta, "Comparative analysis of spices for their phenolic content, flavonoid content and antioxidant capacity," *Am. Int. J. Res. Formal, Appl. Nat. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 38–42, 2013.

[121] A. Rahman, R. Islam, M. Abul Kalam Azad, M. Habibullah Dalal, M. Safiur Rahman, and M. A. Sattar, "Chemical composition, antioxidant activity and total phenolics of the seeds of *Cuminum cyminum* L.," *J. Charact. Dev. Nov. Mater.*, vol. 7, no. 1, 2015.

[122] A. H. El-Ghorab, M. Nauman, F. M. Anjum, S. Hussain, and M. Nadeem, "A comparative study on chemical composition and antioxidant activity of ginger (*Zingiber officinale*) and cumin (*Cuminum cyminum*)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 14, pp. 8231–8237, 2010.

[123] R. K. Johri, "*Cuminum cyminum* and *Carum carvi*: An update.," *Pharmacogn. Rev.*, vol. 5, no. 9, pp. 63–72, 2011.

[124] S. Derakhshan, M. Sattari, and M. Bigdeli, "Effect of subinhibitory concentrations of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seed essential oil and alcoholic extract on the morphology, capsule expression and urease activity of *Klebsiella pneumoniae*," *Int. J. Antimicrob. Agents*, vol. 32, no. 5, pp. 432–436, 2008.

[125] A.-U. Rahman and M. Choudhary, "Antifungal activities and essential oil constituents of some spices from Pakistan," *J. Chem. Soc. Pakistan*, vol. 22, pp. 60–65, 2000.

[126] A. Nostro, L. Cellini, S. Di Bartolomeo, E. Di Campli, R. Grande, M. A. Cannatelli, L. Marzio, and V. Alonzo, "Antibacterial effect of plant extracts against *Helicobacter pylori*," *Phyther. Res.*, vol. 19, no. 3, pp. 198–202, 2005.

[127] R. Rajamanickam, R. Kumar, G. Johnsy, and S. Sabapathy, "Sorption characteristics and some physical properties of caraway (*Carum carvi* L.) seeds," *Int. Food Res. J.*, vol. 20, no. 3, pp. 1223–1227, 2013.

[128] P. Agrahari, D. K. Singh, and K. Singh, "A review on the pharmacological aspects of *Carum carvi*," *J. Biol. Earth Sci.*, vol. 4, no. 1, 2014.

[129] R. Fang, C. Jiang, X. Wang, H. Zhang, and Z. Liu, "Insecticidal activity of essential oil of Carum carvi fruits from China and its main components against two grain storage insects," *Molecules*, vol. 15, pp. 9391–9402, 2010.

[130] B. Khalid, S. Hamid, and C. Ashraf, "Chemical constituents of seed oils/meals of Pakistani Umbelliferae species as potential industrial raw material," *J. Chem. Soc. Pakistan*, vol. 27, no. 4, pp. 358–362, 2005.

[131] N. Thippeswamy and R. Achur, "Inhibitory effect of phenolic extract of *Carum carvi* on inflammatory enzymes, hyaluronidase and trypsin," *World J. Pharm. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 350–356, 2014.

[132] B. Laribi, K. Kouki, T. Bettaieb, A. Mougou, and B. Marzouk, "Essential oils and fatty acids composition of Tunisian, German and Egyptian caraway (*Carum carvi* L.) seed ecotypes: A comparative study," *Ind. Crops Prod.*, vol. 41, pp. 312–318, 2013.

[133] B. Reiter, M. Lechner, and E. Lorbeer, "Determination of petroselinic acid in umbelliferae seed oils by automated gas chromatography," *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 21, no. 2, pp. 133–136, 1998.

[134] M. Zlatanov, "Studies on sterol composition of some glyceride oils from family Apiaceae," *Lipid / Fett*, vol. 97, no. 10, pp. 381–383, 1995.

[135] A. Elgersma, K. Søegaard, and S. K. Jensen, "Fatty Acids, α-tocopherol, β-carotene, and lutein contents in forage legumes, forbs, and a grass–clover mixture," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 49, pp. 11913–11920, 2013.

[136] B. Laribi, K. Kouki, A. Mougou, and B. Marzouk, "Fatty acid and essential oil composition of three Tunisian caraway (*Carum carvi* L.) seed ecotypes," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 3, pp. 391–396, 2009.

[137] A. G. Pirbalouti, M. Setayesh, A. Siahpoosh, and H. Mashayekhi, "Antioxidant activity, total phenolic and flavonoids contents of three herbs used as condiments and additives in pickles products," *Herba Pol.*, vol. 59, no. 3, pp. 51–62, 2013.

[138] O. Amri, R. Elguiche, S. Tahrouch, A. Zekhnini, and A. Hatimi, " Antifungal and antioxidant activities of some aromatic and medicinal plants from the southwest of Morocco," *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 7, pp. 672–678, 2015.

[139] M. R. Saghir, S. Sadiq, S. Nayak, and M. U. Tahir, "Hypolipidemic effect of aqueous extract of *Carum carvi* (black Zeera) seeds in diet induced hyperlipidemic rats," *Pak. J. Pharm. Sci*, vol. 25, no. 2, pp. 333–337, 2012.

[140] M. A. Saleh, S. Clark, and B. Woodard, "Antioxidant and free radical scavenging activities of essential oils," *Ethn. Dis.*, vol. 20, no. 1, pp. 77–82, 2010.

[141] S. Satyanarayana, K. Sushruta, G. S. Sarma, N. Srinivas, and G. V. S. Raju, "Antioxidant activity of the aqueous extracts of spicy food additives—evaluation and comparison with ascorbic acid in in vitro Systems," *J. Herb. Pharmacother.*, vol. 4, no. 2, pp. 1–10, 2004.

[142] N. S. Iacobellis, P. Lo Cantore, F. Capasso, and F. Senatore, "Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oils," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 1, pp. 57–61, 2004.

[143] J. Damasius, M. Skemaite, G. Kirkilaite, R. Vinauskiene, and Venskutonis P R, "Antioxidant and antimicrobial properties of caraway (*Carum carvi* L.) and cumin (*Cuminum cyminum* L.) extracts," *Vet. Ir Zootech.* , vol. 40, no. 62, 2007.

[144] M. Razzaghi-Abyaneh *et al.*, "Chemical composition and antiaflatoxigenic activity of *Carum carvi* L.*, Thymus vulgaris* and *Citrus aurantifolia* essential oils," *Food Control*, vol. 20, no. 11, pp. 1018–1024, 2009.

[145] M. Skrinjar, A. Mandic, A. Misan, M. Sakac, L. Saric, and M. Zec, "Effect of mint (*Mentha piperita* L.) and caraway (*Carum carvi* L.) on the growth of some toxigenic aspergillus species and aflatoxin B1 production," *Zb. Matice Srp. za Prir. Nauk.*, no. 116, pp. 131–139, 2009.

[146] B. Laribi, K. Kouki, A. Mougou, and B. Marzouk, "Fatty acid and essential oil composition of three Tunisian caraway (*Carum carvi* L.) seed ecotypes," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 3, pp. 391–396, 2009.

[147] B. Matthäus and M. Musazcan Özcan, "Oil content, fatty acid composition and distributions of vitamin-e-active compounds of some fruit seed oils.," *Antioxidants (Basel, Switzerland)*, vol. 4, no. 1, pp. 124–33, 2015.

[148] I. Bettaieb, S. Bourgou, J. Sriti, K. Msaada, F. Limam, and B. Marzouk, "Essential oils and fatty acids composition of Tunisian and Indian cumin (Cuminum cyminum L.) seeds: a comparative study," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 91, no. 11, pp. 2100–2107, 2011.

[149] M. F. Ramadan, M. M. S. Asker, and M. Tadros, "Antiradical and antimicrobial properties of cold-pressed black cumin and cumin oils," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 234, no. 5, pp. 833–844, 2012.

[150] B. Khalid, S. Hamid, and C. M. Ashraf, "Chemical constituents of seed oils/meals of pakistani Umbelliferae spices as potential industrial raw material," *J. Chem. Soc. Pakistan*, vol. 27, no. 4, 2005.

[151] N. B. Thippeswamy and R. N. Achur, "Inhibitory effect of phenolic extract of *Carum carv*i on inflammatory enzymes , hyaluronidase and trypsin," *World J. Pharm. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 350–356, 2014.

[152] M. Zlatanov and S. A. Ivanov, "Untersuchungen über die Sterinzusammensetzung der Samenöle einiger Vertreter der Familie Apiaceae," *Fett Wiss. Technol. Sci. Technol.*, vol. 97, no. 10, pp. 381–383, 1995.

[153] R. Ullah *et al.*, "Nutritional and therapeutic perspectives of Chia (*Salvia hispanica* L.): a review," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 4, pp. 1750–1758, 2016.

[154] J. P. Cahill, "Ethnobotany of Chia, *Salvia hispanica* L. (Lamiaceae)," *Econ. Bot.*, vol. 57, no. 4, pp. 604–618, 2003.

[155] J. M. Bourre, "Omega-3, animal feeding, nutritional value, and derived products," *J. Nutr. Health Aging*, vol. 9, no. 4, pp. 232–242, 2005.

[156] N. Mohd Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The promising future of chia, *Salvia hispanica* L.," *J. Biomed. Biotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–9, 2012.

[157] M. R. Segura-campos, N. Ciau-solís, G. Rosado-rubio, and L. Chel-guerrero, "Physicochemical characterization of chia (Salvia hispanica) seed oil from Yucatán , México," vol. 5, no. 3, pp. 220–226, 2014.

[158] O. N. Ciftci, R. Przybylski, and M. Rudzi Ska, "Lipid components of flax, perilla, and chia seeds," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 114, pp. 794–800, 2012.

[159] R. Bochicchio *et al.*, "Innovative crop productions for healthy food: the case of chia (*Salvia hispanica* L.)," *Sustain. Agro-Food Nat. Resour. Syst. Mediterr. Basin*, pp. 29–

45, 2015.

[160] M. Dicka, T. M. Haas Costa, A. Gomaa, M. Subirade, A. de Oliveira Rios, and S. Hickmann Flôres, "Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 130, pp. 198–205, 2015.

[161] S. Suri, S. Jain Passi, and J. Goyat, "Chia seed (*Salvia hispanica* L.) – A new age functional food," *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 286–299, 2016.

[162] G. Scapin, M. Schmidt, R. C. Prestes, and C. S. Rosa, "Phenolics compounds, flavonoids and antioxidant activity of chia seed extracts (*Salvia hispanica*) obtained by different extraction conditions," *Int. Food Res. J.*, vol. 23, no. 6, pp. 2341–2346, 2016.

[163] G. K. Divyapriya, D. J. Veeresh, and P. C.Yavagal, "Evaluation of antibacterial efficacy of chia (*Salvia hispanic*a) seeds extract against *Porphyromonas gingivalis, Fusobacterium nucleatum* ***and*** *Aggregatibacter octinomycetemcomitans* an in vitro study," *Int. J. Ayurveda Pharma Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 22–26, 2016.

[164] M. Sunil *et al.*, "The draft genome and transcriptome of *Amaranthus hypochondriacu*s: a C4 dicot producing high-lysine edible pseudo-cereal.," *DNA Res.* , vol. 21, no. 6, pp. 585–602, 2014.

[165] E. Arendt and E. Zannini, *Cereal grains for the food and beverage industries*. Woodhead Pub, 2013.

[166] D. W. Irving, A. A. Betshart, and R. M. Saunders, "Morphological studies on *Amaranthus cruentus*," *J. Food Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 1170–1174, 2006.

[167] J. O. Alegbejo, "Nutritional value and utilization of amaranthus (*Amaranthus* Spp .) – a Review," *Bayero J. Pure Appl. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 136–143, 2013.

[168] E. G. Achigan-Dako, O. E. D. Sogbohossou, and P. Maundu, "Current knowledge on *Amaranthus* spp.: research avenues for improved nutritional value and yield in leafy amaranths in sub-Saharan Africa," *Euphytica*, 2014.

[169] D. M. Martirosyan, L. A. Miroshnichenko, S. N. Kulakova, A. V Pogojeva, and V. I. Zoloedov, "Amaranth oil application for coronary heart disease and hypertension.," *Lipids Health Dis.*, vol. 6, no. 1, 2007.

[170] A. Hricova, J. Fejer, G. Libiakova, M. Szabova, J. Gazo, and A. Gajdosova, "Characterization of phenotypic and nutritional properties of valuable *Amaranthus cruentus* L. mutants," *Turkish J. Agric. For.*, vol. 40, pp. 761–771, 2016.

[171] S. V. Palombini *et al.*, "Evaluation of nutritional compounds in new amaranth and quinoa cultivars," *Food Sci. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 339–344, 2013.

[172] S. Czaplicki, D. Ogrodowska, R. Zadernowski, and D. Derewiaka, "Characteristics of biologically-active substances of amaranth oil obtained by various techniques," *Polish J. Food Nutr. Sci.*, vol. 62, no. 4, pp. 235–239, 2012.

[173] N. K. Gikonyo, M. W. Mburu, M. K. Glaston, and A. M. Mwasaru, "Properties of a complementary food based on amaranth grain (*Amaranthus cruentus*) grown in Kenya," *J. Agric. Food Technol.*, vol. 1, no. 9, pp. 153–178, 2011.

[174] A. O. Fasuyi, F. A. S. Dairo, and A. O. Adeniji, "Tropical vegetable (*Amaranthus cruentus*) leaf meal as alternative protein supplement in broiler starter diets: bionutritional evaluation," *J. Cent. Eur. Agric.*, vol. 9, no. 1, pp. 23–34, 2008.

[175] S.-K. Kim and F. Karadeniz, "Biological importance and applications of squalene and squalane," in *Advances in food and nutrition research*, vol. 65, 2012, pp. 223–233.

[176] R. R. Korać and K. M. Khambholja, "Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation.," *Pharmacogn. Rev.*, vol. 5, no. 10, pp. 164–73, 2011.

[177] A. L. Ronco, E. De Stéfani, and A. Ronco, "Squalene: a multi-task link in the crossroads of cancer and aging," *Funct. Foods Heal. Dis.*, vol. 3, no. 12, pp. 462–476, 2013.

[178] Z. Kopicova and S. Vavreinova, "Occurrence of squalene and cholesterol in various species of czech freshwater fish," *Czech J. Food Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 195–201, 2007.

[179] V. Venugopal *et al.*, "Biochemical characterization of liver oil of *Echinorhinus brucus* (Bramble Shark) and its cytotoxic evaluation on neuroblastoma cell lines (SHSY-5Y)," *Scientifica (Cairo).*, vol. 2016, pp. 1–6, 2016.

[180] P. R. Venskutonis and P. Kraujalis, "Nutritional components of amaranth seeds and vegetables: a review on composition, properties, and uses," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 12, no. 4, pp. 381–412, 2013.

[181] D. Ogrodowska, S. Czaplicki, R. Zadernowski, P. Mattila, J. Hellström, and M. Naczk, "Phenolic acids in seeds and products obtained from *Amaranthus cruentus*," *J. Food Nutr. Res.*, vol. 51, no. 2, p. 96, 2012.

[182] P. Paśko, M. Sajewicz, S. Gorinstein, and Z. Zachwieja, "Analysis of selected phenolic acids and flavonoids in *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* seeds and sprouts by HPLC," *Acta Chromatogr.*, vol. 20, no. 4, pp. 661–672, 2008.

[183] F. W. Nana, A. Hilou, J. F. Millogo, and O. G. Nacoulma, "Phytochemical composition, antioxidant and xanthine oxidase inhibitory activities of *Amaranthus cruentus* L. and *Amaranthus hybridus* L. extracts.," *Pharmaceuticals (Basel).*, vol. 5, no. 6, pp. 613–28, 2012.

[184] P. Pasko, H. Barton, P. Zagrodzki, S. Gorinstein, M. Folta, and Z. Zachwieja, "Anthocyanins, total polyphenols and antioxidant activity in amaranth and quinoa seeds and sprouts during their growth," *Food Chem.*, vol. 115, pp. 994–998, 2009.

[185] N. Chaturvedi, P. Sharma, and D. Vishnoi, "Appraisal of antimicrobial activity of malted pseudocereals : *Amaranthus cruentu*s," *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 183–190, 2013.

[186] D. Dobravalskytė, P. R. Venskutonis, B. Zebib, O. Merah, and T. Talou, "Essential oil composition of *Myrrhis odorata* (L.) Scop. leaves grown in Lithuania and France," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 25, no. 1, pp. 44–48, 2013.

[187] I. Rebey, F. Z. Rahali, M. Tounsi, B. Marzouk, and R. Ksouri, "Variation in fatty acid and essential oil composition of sweet fennel (*Foeniculum vulgare* Mill) seeds as affected by salinity," *J. New Sci.*, vol. 15, 2016.

[188] A. Raal, A. Orav, and E. Arak, "Essential oil composition of *Foeniculum vulgare* Mill.

fruits from pharmacies in different countries," *Nat. Prod. Res.*, vol. 26, no. 13, pp. 1173–1178, 2012.

[189] E. Miraldi, "Comparison of the essential oils from ten *Foeniculum vulgare* Miller samples of fruits of different origin," *Flavour Fragr. J.*, vol. 14, no. 6, pp. 379–382, 1999.

[190] A. Carrubba and C. Catalano, "Essential oil crops for sustainable agriculture–a review," *Clim. Chang. Intercropping, Pest Control*, 2009.

[191] M. Acimovic, V. Tesevic, M. Todosijevic, J. Djisalov, and S. Oljaca, "Compositional characteristics of the essential oil of *Pimpinella anisum* and *Foeniculum vulgare* grown in Serbia," vol. 39, no. 1, pp. 9–14, 2015.

[192] A. Clara Aprotosoaie *et al.*, "The chemical profile of essential oils obtained from fennel fruits (*Foeniculum vulgare* Mill.)," *Farmacia*, vol. 58, no. 1, pp. 46–53, 2010.

[193] L. S. Moura, R. N. Carvalho, M. B. Stefanini, L. C. Ming, M. Angela, and A. Meireles, "Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 35, pp. 212–219, 2005.

[194] W. He and B. Huang, "A review of chemistry and bioactivities of a medicinal spice: *Foeniculum vulgare*," *J. Med. Plants Res.*, vol. 5, no. 16, pp. 3595–3600, 2011.

[195] B. Matthäus and M. Musazcan Özcan, "Oil content, fatty acid composition and distributions of vitamin-E-active compounds of some fruit seed oils," *Antioxidants*, vol. 4, no. 1, pp. 124–133, 2015.

[196] E. Uitterhaegen *et al.*, "Characterization of french coriander oil as source of petroselinic acid," *Molecules*, vol. 21, no. 9, pp. 1–13, 2016.

[197] G. Solomon, D. Aman, and R. K. Bachheti, "Fatty acids, metal composition, nutritional value and physicochemical parameters of *Lepidium sativium* seed oil collected from Ethiopia," *Int. Food Res. J.*, vol. 23, no. 2, pp. 827–831, 2016.

[198] J. Roche, Z. Mouloungui, M. Cerny, and O. Merah, "Fatty acid and phytosterol accumulation during seed development in three oilseed species," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 51, no. 8, pp. 1820–1826, 2016.

[199] M. I. Nassar *et al.*, "Secondary metabolites and pharmacology of *Foeniculum vulgare* Mill. Subsp. Piperitum.", 2010.

[200] S. Mo, L. Dong, W. J. Hurst, and R. B. Van Breemen, "Quantitative analysis of phytosterols in edible oils using APCI liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *Lipids*, vol. 48, no. 9, pp. 949–956, 2013.

[201] G. J. Kaur and D. S. Arora, "Bioactive potential of *Anethum graveolens, Foeniculum vulgare* and *Trachyspermum ammi* belonging to the family Umbelliferae -Current status," *J. Med. Plants Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 87–94, 2010.

[202] F. S. Abd El-Aal, A. Farag, and A. Hanan, "Chemical analysis of fennel seeds, basil leaves and their essential oil contents," *J. Biol. Chem. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 127–145, 2011.

[203] H. Bukhari *et al.*, "Compositional profiling of fennel seed," *Pakistan J. Food Sci.*, vol. 24, no. 3s, pp. 132–136, 2014.

[204] R. L. Bhardwaj and D. Kumar, "Effect of varying levels of nitrogen on growth, yield, quality and profitability of transplanted fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.)," *J. Spices Aromat. Crop.*, vol. 25, no. 2, 2016.

[205] P. K. Gill, A. D. Sharma, P. Singh, and S. Singh Bhullar, "Changes in germination , growth and soluble sugar contents of *Sorghum bicolor* (L .) Moench seeds under various abiotic stresses.", 2003.

[206] B. R. Moser *et al.*, "Method for obtaining three products with different properties from fennel (*Foeniculum vulgare*) seed," *Ind. Crops Prod.*, vol. 60, pp. 335–342, 2014.

[207] Z. Dimov, E. Suprianto, F. Hermann, and C. Möllers, "Genetic variation for seed hull and fibre content in a collection of European winter oilseed rape material (*Brassica napus* L.) and development of NIRS calibrations," *Plant Breed.*, vol. 131, no. 3, pp. 361–368, 2012.

[208] K. Gupta, K. K. Thakral, V. K. Gupta, and S. K. Arora, "Metabolic changes of biochemical constituents in developing fennel seeds (**Foeniculum vulgare**)," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 68, no. 1, pp. 73–76, 1995.

[209] A. Teixeira *et al.*, "Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: A Review," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 9, pp. 15638–15678, 2014.

[210] S. Chatterjee, N. Goswami, and P. Bhatnagar, "Estimation of phenolic components and in vitro antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) and ajwain (*Trachyspermum ammi*) seeds," *Adv. Biores.*, vol. 3, no. 2, pp. 109–118, 2012.

[211] F. Mariangela, V. Francesc, B. Jaume, P. Ferruccio, and C. Carles, "Antioxidant activity and phenolic composition of wild, edible, and medicinal fennel from different Mediterranean countries," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, pp. 1912–1920, 2008.

[212] R. M. Patel and Y. T. Jasrai, "Antioxidant activity screening of some common Indian apiaceae family spice plants," *CIBTech J. Pharm. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 43–50, 2015.

[213] R. Esmaeilzadeh Kenari, F. Mohsenzadeh, and Z. R. Amiri, "Antioxidant activity and total phenolic compounds of Dezful sesame cake extracts obtained by classical and ultrasound-assisted extraction methods," *Food Sci. Nutr.*, vol. 2, no. 4, pp. 426–435, 2014.

[214] Y. Li *et al.*, "Total phenolic, flavonoid content, and antioxidant activity of flour, noodles, and steamed bread made from different colored wheat grains by three milling methods," *Crop J.*, vol. 3, no. 4, pp. 328–334, 2015.

[215] A. Dua, G. Garg, and R. Mahajan, "Polyphenols, flavonoids and antimicrobial properties of methanolic extract of fennel (*Foeniculum vulgare* Miller)," *Eur. J. Exp. Biol.*, vol. 3, no. 4, pp. 203–208, 2013.

[216] J. Javanmardi, C. Stushnoff, E. Locke, and J. M. Vivanco, "Antioxidant activity and total phenolic content of Iranian *Ocimum* accessions," *Food Chem.*, vol. 83, no. 4, pp. 547–550, 2003.

[217] M. M. B. Almeida *et al.*, "Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil," *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 2155–2159, 2011.

[218] F. Namjooyan, M. E. Azemi, and V. R. Rahmanian, "Investigation of antioxidant activity and total phenolic content of various fractions of aerial parts of *Pimpinella barbata* (Dc.) Boiss," *Jundishapur J. Nat. Pharm. Prod.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–5, 2007.

[219] V. L. Christova-Bagdassarian, K. S. Bagdassarian, and M. S. Atanassova, "Mintage journal of pharmaceutical and medical sciences.," *Mintage J. Pharm. Med. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 26–31, 2013.

[220] R. Manonmani and V. Khadir, "Antibacterial screening on *Foeniculum vulgare* Mill," *Int. J. Pharma Bio Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 390–394, 2011.

[221] I. Singh and V. P. Singh, "Antifungal properties of aqueous and organic solution extracts of seed plants against *Aspergillus flavus* and *A. niger*," *Phytomorphology*, vol. 50, no. 2, pp. 151–157, 2000.

[222] L. Sudhira, S. Venkateswara Rao, and J. Kamakshamma, "Phytochemical screening, antioxidant and antibacterial activity of *Strychnos colubrina* L. as an important endangered medicinal species in eastern Ghats," *J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 7, no. 5, pp. 242–247, 2015.

[223] N. Chaudhary, S. S. Husain, and M. Ali, "Chemical composition and antimicrobial activity of volatile oil of the seeds of *Cuminum cyminum* L.," *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 1428–1441, 2014.

[224] F. Esmaeili, "Composition of essential oil of Cuminum cyminum," *J. Essent. Oil Bear. Plants*, vol. 18, no. 2, pp. 507–509, 2015.

[225] H. Hajlaoui *et al.*, "Chemical composition and biological activities of Tunisian *Cuminum cyminum* L. essential oil: A high effectiveness against Vibrio spp. strains," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 48, no. 8–9, pp. 2186–2192, 2010.

[226] R. Li and Z.-T. Jiang, "Chemical composition of the essential oil of *Cuminum cyminum* L. from China," *Flavour Fragr. J.*, vol. 19, no. 4, pp. 311–313, 2004.

[227] S. A. El-Sawi and M. . Mohamed, "Cumin herb as a new source of essential oils and its response to foliar spray with some micro-elements," *Food Chem.*, vol. 77, no. 1, pp. 75–80, 2002.

[228] M. E. Lucchesi, F. Chemat, and J. Smadja, "An original solvent free microwave extraction of essential oils from spices," *Flavour Fragr. J.*, vol. 19, no. 2, pp. 134–138, 2004.

[229] S. H. Beis, N. Azcan, T. Ozek, M. Kara, and K. H. C. Baser, "Production of essential oil from Cumin seeds," *Chem. Nat. Compd.*, vol. 36, no. 3, pp. 265–268, 2000.

[230] M. Viuda-Martos, Y. Ruíz-Navajas, J. Fernández-López, and J. A. Pérez-Álvarez, "Chemical composition of the essential oils obtained from some spices widely used in Mediterranean region," *Acta Chim. Slov.*, vol. 54, pp. 921–926, 2007.

[231] H. Mohammadpour *et al.*, "Pharmaceutical products chemical composition and antifungal activity of *Cuminum cyminum* l. essential oil from alborz mountain against

Aspergillus species," *Jundishapur J. Nat. Pharm. Prod.*, vol. 7, no. 2, pp. 50–55, 2012.

[232] A. Reza and L. Moghadam, "Essential oil of the seeds of *Cuminum cyminum* L.(Apiaceae)," *Bull. Environ. Pharmacol. Life Sci.*, vol. 34, no. 43, pp. 161–163, 2015.

[233] J. Hemavathy and J. V. Prabhakar, "A research note lipid composition of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds," *J. Food Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1578–1579, 1988.

[234] J. F. Mallet, E. M. Gaydou, and A. Archavlis, "Determination of petroselinic acid in Umbelliflorae seed oils by combined GC and13C NMR spectroscopy analysis," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 67, no. 10, pp. 607–610, 1990.

[235] I. B. Rebey, S. Kefi, F. Limam, and B. Marzouk, "African Journal of Biotechnology Variations in fatty acid composition during maturation of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds," vol. 12, no. 34, pp. 5303–5307, 2013.

[236] L. K. Sharma, D. Agarwal, S. S. Rathore, S. K. Malhotra, and S. N. Saxena, "Effect of cryogenic grinding on volatile and fatty oil constituents of cumin (*Cuminum cyminum* L.) genotypes," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 6, pp. 2827–2834, 2016.

[237] D. J. Murphy *et al.*, "Manipulation of seed oil content to produce industrial crops," *Ind. Crops Prod.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 17–27, 1994.

[238] V. Pala *et al.*, "Erythrocyte membrane fatty acids and subsequent breast cancer: a prospective Italian study," *JNCI J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 93, no. 14, pp. 1088–1095, 2001.

[239] E. Tvrzická, B. Stanková, M. Vecka, and A. Zák, "Fatty acids: occurrence and biological significance," *Cas. Lek. Cesk.*, vol. 148, no. 1, pp. 16–24, 2009.

[240] B. Yang, R. M. Karlsson, O. H. Pentti, and H. P. Kallio, "Phytosterols in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries: identification and effects of different origins and harvesting times," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 11, pp. 5620–5629, 2001.

[241] M. F. Ramadan, G. Sharanabasappa, S. Parmjyothi, M. Seshagiri, and J.-T. Moersel, "Profile and levels of fatty acids and bioactive constituents in mahua butter from fruit-seeds of buttercup tree [*Madhuca longifolia* (Koenig)]," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 222, no. 5–6, pp. 710–718, 2006.

[242] M. M. Hasan Khan and A. S. Chaudhry, "Chemical composition of selected forages and spices and the effect of these spices on in vitro rumen degradability of some forages," *Asian Australas. J. Anim. Sci.*, vol. 23, no. 7, pp. 889–900, 2010.

[243] S. A. Moawad, A. H. El-Ghorab, M. Hassan, H. Nour-Eldin, and M. M. El-Gharabli, "Chemical and microbiological characterization of egyptian cultivars for some spices and herbs commonly exported abroad," *Food Nutr. Sci.*, vol. 6, pp. 643–659, 2015.

[244] C. Gopalan, B. V Rama Sastri, and S. K. Balasubramanian, "Nutritive value of Indian foods," *Natl. Inst. Nutr. ICMR, Hyderabad*, pp. 59–93, 1989.

[245] O. Emam, "The quality of cumin treated with gamma and microwave irradiation," *Ann. Agric. Sci. Moshtohor*, vol. 39, pp. 1601–1614, 2001.

[246] F. Khanum, K. R. S. Krishna, A. D. Semwal, and K. R. Vishwanathan, "Proximate

composition and mineral contents of spices," *Indian J. Nutr. Diet.*, vol. 38, no. 3, pp. 93–97, 2001.

[247] K. U. Pradeep, P. Geervani, and B. O. Eggum, "Common Indian spices: Nutrient composition, consumption and contribution to dietary value," *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 44, no. 2, pp. 137–148, 1993.

[248] M. Rosa *et al.*, "Soluble sugars--metabolism, sensing and abiotic stress: a complex network in the life of plants.," *Plant Signal. Behav.*, vol. 4, no. 5, pp. 388–93, 2009.

[249] H. B. Sowbhagya, P. F. Suma, S. Mahadevamma, and R. N. Tharanathan, "Spent residue from cumin – a potential source of dietary fiber," *Food Chem.*, vol. 104, no. 3, pp. 1220–1225, 2007.

[250] K. S. Muthamma Milan, H. Dholakia, and P. Vishveshwaraiah, "Enhancement of digestive enzymatic activity by cumin (*Cuminum cyminum* L.) and role of spent cumin as a bionutrient," *Food Chem.*, vol. 110, pp. 678–683, 2008.

[251] H. B. Sowbhagya, "Chemistry, technology, and nutraceutical functions of cumin (*Cuminum cyminum* L): An Overview," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–10, 2013.

[252] Q. Chen *et al.*, "In vitro comparison of antioxidant capacity of cumin (*Cuminum cyminum* L.) oils and their main components," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 632–637, 2014.

[253] I. Bettaieb Rebey *et al.*, "Effects of extraction solvents and provenances on phenolic contents and antioxidant activities of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 5, no. 7, pp. 2827–2836, 2012.

[254] T. Allahghadri *et al.*, "Antimicrobial property, antioxidant capacity, and cytotoxicity of essential oil from cumin produced in Iran," *J. Food Sci.*, vol. 75, no. 2, pp. 54–61, Mar. 2010.

[255] G. Singh, I. Singh Kapoor, and S. K. Pandey, "Studies on essential oils-part thirteen: natural antioxidant for sunflower oil," *J. Sci. Ind. Res.*, vol. 57, no. 3, pp. 139–142, 1998.

[256] M. Martinez-Tome, A. M. Jimenez, S. Ruggieri, N. Frega, and A. Murcia, "Antioxidant properties of mediterranean spices compared with common food additives," *J. Food Prot.*, vol. 64, no. 9, pp. 1412–1419, 2001.

[257] B. Shan, Y. Z. Cai, M. Sun, and H. Corke, "Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 20, pp. 7749–7759, 2005.

[258] Deepak, "Importance of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. in traditional medicaments – a review," *Indian J. Tradit. Knowl.*, vol. 12, no. 2, pp. 300–307, 2013.

[259] S. Saeidi, P. Shojaei, S. Bazi, and N. Sanadgol, "Antibacterial activity of some iranian medicinal plants against important human pathogens," *Asian J. Biol. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 331–339, 2013.

[260] A. E. Al-Snafi, "The pharmacological activities of *Cuminum cyminum* -A review," *IOSR J. Pharm.*vol. 6, no. 2, pp. 2250–3013, 2016.

[261] B. Laribi, I. Bettaieb, K. Kouki, A. Sahli, A. Mougou, and B. Marzouk, "Water deficit effects on caraway (*Carum carvi* L.) growth, essential oil and fatty acid composition," *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 3, pp. 372–379, 2009.

[262] H. Toxopeus and H. J. Bouwmeester, "Improvement of caraway essential oil and carvone production in The Netherlands," *Ind. Crops Prod.*, vol. 1, no. 2–4, pp. 295–301, 1992.

[263] G. C. Argañosa, F. W. Sosulski, and A. E. Slinkard, "Seed yields and essential oils of annual and biennial Caraway (*Carum carvi* L.) grown in Western Canada," *J. Herbs. Spices Med. Plants*, vol. 6, no. 1, pp. 9–17, 1998.

[264] C. D. Andras *et al.*, "Olaj, szappan, kozmetika.," *Olaj, szappan, Kozmet. Hungary*, vol. 51, pp. 64–68, 2002.

[265] F. Trautwein, "Results of variety trials with annual caraway (*Carum carvi* L. var. annuum hort.)," *J. Med. Spice Plants* , vol. 12, p. 36–42., 2007.

[266] H. J. Bouwmeester, J. A. R. Davies, H. G. Smid, and R. S. A. Welten, "Physiological limitations to carvone yield in caraway (*Carum carvi* L.)," *Ind. Crops Prod.*, vol. 4, no. 1, pp. 39–51, 1995.

[267] C. de Carvalho and M. da Fonseca, "Carvone: Why and how should one bother to produce this terpene," *Food Chem.*, vol. 95, p. 413–422., 2006.

[268] B. Laribi, K. Kouki, T. Bettaieb, A. Mougou, and B. Marzouk, "Comparative analysis of growth, seed yield, essential oil and fatty acid composition of two Tunisian caraway (*Carum carvi* L.) Ecotypes," *Med. Aromat. Plant Sci. Biotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 33–39, 2013.

[269] J. Bailer, T. Aichinger, G. Hackl, K. de Hueber, and M. Dachler, "Essential oil content and composition in commercially available dill cultivars in comparison to caraway," *Ind. Crops Prod.*, vol. 14, no. 3, pp. 229–239, 2001.

[270] J. Sedláková, B. Kocourková, L. Lojková, and V. Kubáň, "Determination of essential oil content in caraway (*Carum carvi* L.) species by means of supercritical fluid extraction," *Plant Soil Env.*, vol. 49, no. 6, pp. 277–282, 2003.

[271] A. Raal, E. Arak, and A. Orav, "The content and composition of the essential oil Found in *Carum carvi* L. commercial fruits obtained from different countries," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 53–59, 2012.

[272] K. J. Hartmans, P. Diepenhorst, W. Bakker, and L. G. M. Gorris, "The use of carvone in agriculture: sprout suppression of potatoes and antifungal activity against potato tuber and other plant diseases," *Ind. Crops Prod.*, vol. 4, no. 1, pp. 3–13, 1995.

[273] F. Schöne *et al.*, "Effects of essential oils from fennel (*Foeniculum aetheroleum*) and caraway (*Carvi aetheroleum*) in pigs," *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl).*, vol. 90, no. 11–12, pp. 500–510, 2006.

[274] C. Dezső Andras, R. V. Salamon, I. Barabás, I. Volf, and A. Szép, "Influence of extraction methods on caraway (*Carum carvi* L.) essential oil yield and carvone/limonene ratio," *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 14, no. 2, pp. 341–347, 2015.

[275] C. Ngo-Duy, F. Destaillats, M. Keskitalo, J. Arul, and P. Angers, "Triacylglycerols of

Apiaceae seed oils: Composition and regiodistribution of fatty acids," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 111, pp. 164–169, 2009.

[276] F. D. Gunstone, "The 13C-NMR spectra of six oils containing petroselinic acid and of aquilegia oil and meadowfoam oil which contain δ5 acids," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 58, no. 1–2, pp. 159–167, 1991.

[277] M. Kozłowska, E. Gruczyńska, I. Ścibisz, and M. Rudzińska, "Fatty acids and sterols composition, and antioxidant activity of oils extracted from plant seeds," *Food Chem.*, vol. 213, pp. 450–456, 2016.

[278] A. De Jong, J. Plat, and R. P. Mensink, "Metabolic effects of plant sterols and stanols (Review)," *J. Nutr. Biochem.*, vol. 14, no. 7, pp. 362–369, 2003.

[279] R. Manca, "Nutritional value and utilization of plants with antimicrobial properties as components of the diet of dairy sheep," Università degli studi di Sassari, 2013.

[280] M. T. Sultan *et al.*, "Antioxidant and antimicrobial potential of dried cumin (*Cuminum cyminum* L.), caraway (*Carum carvi* L.) and turmeric powder (*Curcuma longa* L.)," *J. Food, Agric. Environ.* , vol. 12, no. 3&4, pp. 71–76, 2014.

[281] R. M. Khan, W. Ahmad, M. Ahmad, and A. Hasan, "Phytochemical and pharmacological properties of *Carum carvi*," *Eur. J. Pharm. Med. Res.*, vol. 6, pp. 231–236, 2016.

[282] M. H. Ahmad and M. Abdel-Tawwab, "The use of caraway seed meal as a feed additive in fish diets: Growth performance, feed utilization, and whole-body composition of *Nile tilapia*, *Oreochromis niloticus* (L.) fingerlings," *Aquaculture*, vol. 314, no. 1–4, pp. 110–114, 2011.

[283] J. Waller, "Byproducts and unusual feedstuffs," *Feedstuffs*, pp. 18–23, 2014.

[284] N. B. Thippeswamy, K. A. Naidu, and R. N. Achur, "Antioxidant and antibacterial properties of phenolic extract from *Carum carvi* L.," *J. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 352–357, 2013.

[285] M. R. Shah, K. V Satardekar, and S. B. Siddhivinayak, "Screening of phenolic content, antioxidant and in vitro eye irritation activities from Apiaceae family (dry seeds) for potential cosmetic applications," *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 35, pp. 4366–4374, 2015.

[286] Y. Gao, M. J. van Belkum, and M. E. Stiles, "The outer membrane of gram-negative bacteria inhibits antibacterial activity of brochocin-C.," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 65, no. 10, pp. 4329–33, 1999.

[287] M. Mohsenzadeh, "Evaluation of antibacterial activity of selected iranian essential oils against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in nutrient broth medium," *Pakistan J. Biol. Sci.*, vol. 10, no. 20, pp. 3693–3697, 2007.

[288] R. Nadeem *et al.*, "Effect of cold-pressing and soxhlet extraction on the physico-chemical attributes of sunflower (*Helianthus annuus* L.) seed oil," *Int. J. Chem. Biochem. Sci.*, vol. 7, pp. 41–46, 2015.

[289] M. Kiralan, G. Özkan, A. Bayrak, and M. F. Ramadan, "Physicochemical properties and stability of black cumin (*Nigella sativa*) seed oil as affected by different extraction methods," *Ind. Crops Prod.*, vol. 57, pp. 52–58, 2014.

[290] J. Sriti, T. Talou, M. Faye, G. Vilarem, and B. Marzouk, "Oil extraction from coriander fruits by extrusion and comparison with solvent extraction processes," *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, no. 3, pp. 659–664, 2011.

[291] J. Singh and P. C. Bargale, "Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression," *J. Food Eng.*, vol. 43, no. 2, pp. 75–82, 2000.

[292] K. A. Adeeko and O. O. Ajibola, "Processing factors affecting yield and quality of mechanically expressed groundnut oil," *J. Agric. Eng. Res.*, vol. 45, pp. 31–43, 1990.

[293] A. Harmanto, E. Hendriadi, M. Rahmarestia, and J. Wiyono, "Performance test of a screw-press machine for extracting Jatropha curcasseed into crude oil as an alternative energy source," *Indones. J. Agric.*, vol. 2, no. 1, pp. 35–40, 2009.

[294] F. Edi Soetaredjo, G. M. Budijanto, R. I. Prasetyo, and N. Indraswati, "Effects of pre-treatment condition on the yield and quality of Neem oil obtained by mechanical pressing," *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 45–49, 2008.

[295] R. C. Pradhan, V. Meda, P. K. Rout, S. Naik, and A. K. Dalai, "Supercritical CO_2 extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes," *J. Food Eng.*, vol. 98, no. 4, pp. 393–397, 2010.

[296] S. Isobe, F. Zuber, K. Uemura, and A. Noguchi, "A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 69, no. 9, pp. 884–889, 1992.

[297] D. Sahoo, K. S. Jena, P. K. Rout, and Y. R. Rao, "Two-stage solvent extraction of seeds of *Hibiscus abelmoschus* linn: Lipid and FA compositions," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 80, no. 3, pp. 209–211, 2003.

[298] J. Roche *et al.*, "Sterol content in sunflower seeds (*Helianthus annuus* L.) as affected by genotypes and environmental conditions," *Food Chem.*, vol. 121, no. 4, pp. 990–995, 2010.

[299] M. O. Aremu, A. Olonisakin, D. A. Bako, and P. C. Madu, "Compositional studies and physicocehmical characteristics of Cashew nut *(Anarcadium occidentale*) flour," *Pakistan J. Nutr.*, vol. 5, no. 4, pp. 328–333, 2006.

[300] S. Malhotra, "Fennel and fennel seed," in *Handbook of Herbs and Spices*, 2nd ed., Woodhead, 2012, pp. 275–302.

[301] J. Chebe, T. Kinyanjui, P. K. Cheplogoi Chairman, P. K. Cheplogoi Chairman, J. Chebet, and P. K. Cheplogoi, "Impact of frying on iodine value of vegetable oils before and after deep frying in different types of food in Kenya," *J. Sci. Innov. Res. JSIR*, vol. 5, no. 55, pp. 193–196, 2016.

[302] M. O. Aremu, H. Ibrahim, and T. O. Bamidele, "Physicochemical characteristics of the oils extracted from some Nigerian plant foods – A Review," *Chem. Process Eng. Res.*, vol. 32, pp. 36–52, 2015.

[303] J. K. Ikya, L. N. Umenger, and A. Iorbee, "Effects of extraction methods on the yield and quality characteristics of oils from shea nut," *J. Food Resour. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–12, 2013.

[304] K. A. Shams, N. S. Abdel-Azim, W. A. Tawfik, H. D. Hassanein, M. A. Saleh, and F. M. Hammouda, "Green extraction techniques: Effect of extraction method on lipid contents of three medicinal plants of Apiaceae," *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 1080–1088, 2015.

[305] J. Sriti, I. Bettaieb, O. Bachrouch, T. Talou, and B. Marzouk, "Chemical composition and antioxidant activity of the coriander cake obtained by extrusion," *Arab. J. Chem.*, pp. 1–9, 2014.

[306] T. Fornari, G. Vicente, E. Vázquez, M. R. García-Risco, and G. Reglero, "Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction," *J. Chromatogr. A*, vol. 1250, pp. 34–48, 2012.

[307] T. Maier, A. Schieber, D. R. Kammerer, and R. Carle, "Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants," *Food Chem.*, vol. 112, no. 3, pp. 551–559, 2009.

[308] B. D. Oomah and G. Mazza, "Compositional changes during commercial processing of flaxseed," *Ind. Crops Prod.*, vol. 9, pp. 29–37, 1998.

[309] R. Benítez Benítez, R. A. Ortega Bonilla, and J. M. Franco, "Comparison of two sesame oil extraction methods: percolation and pressed," *Biotecnoloía en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial*, vol. 14, no. 1, pp. 10–18, 2016.

[310] A. F. Mustafa, D. A. Christensen, J. J. McKinnon, and R. Newkirk, "Effects of stage of processing of canola seed on chemical composition and in vitro protein degradability of canola meal and intermediate products," *Can. J. Anim. Sci.*, pp. 211–216, 1999.

[311] J. Xiao and H. Zhang, "Comparative evaluation of Jatropha curcas L. seed meals obtained by different methods of defatting on toxic, antinutritional and nutritive factors.," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 51, no. 6, pp. 1126–32, 2014.

[312] F. O. Oyedeji and I. E. Okeke, "Comparative analysis of moisturising creams from vegetable oils and paraffin oil," *Res. J. Appl. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 157–160, 2010.

[313] W. A. van Loon, J. P. Linssen, A. Legger, and A. G. Voragen, "Anti-radical power gives insight into early lipid oxidation events during frying," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 86, no. 10, pp. 1446–1451, 2006.

[314] L. Montenegro, L. Rapisarda, C. Ministeri, and G. Puglisi, "Effects of lipids and emulsifiers on the physicochemical and sensory properties of cosmetic emulsions containing vitamin E," *Cosmetics*, vol. 2, no. 1, pp. 35–47, 2015.

[315] W. Zhang and L. Liu, "Study on the formation and properties of liquid crystal emulsion in cosmetic," *J. Cosmet. Dermatological Sci. Appl.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–6, 2013.

[316] T. Moravkova and P. Filip, "The influence of thickeners on the rheological and sensory properties of cosmetic lotions," *Acta Polytech. Hungarica*, vol. 11, no. 6, pp. 173–186, 2014.

[317] R. D. O'Brien, *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, CRC Press. New york: Taylor&Francis Group, 2009.

[318] G. K. Sandha and V. K. Swami, "Jojoba oil as an organic, shelf stable standard oil-phase

base for cosmetic industry," *Rasayan J. Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 300–306, 2009.

[319] S. Chang, A. Bassiri, and H. Jalali, "Evaluation of antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extract on oxidative stability of olive oil," *J. Chem. Heal. Risks*, vol. 3, no. 2, 2013.

[320] C. M. O. Müller, J. B. Laurindo, and F. Yamashita, "Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing," *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 2, pp. 504–510, 2012.

[321] O. Khondker, U. S. Ishiaku, and H. Nakai, AHamada, "A novel processing technique for thermoplastic manufacturing of unidirectional composites reinforced with jute yarns," *Composites*, vol. A, pp. 1–11, 2006.

[322] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, "Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world," *J. Polym. Environ.*, vol. 10, no. 1/2, pp. 19–26, 2002.

[323] N. Ismail, A. B. Sulong, N. Muhamad, D. Tholibon, M. K. F. MdRadzi, and W. A. S. WanIbrahim, "Review of the compression moulding of natural fiber-reinforced thermoset composites: material processing and characterisations," *Pertanika J. Trop. Agric. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 533–547, 2015.

[324] N. C. Parasnis and K. Ramani, "Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 9, pp. 165–172, 1998.

[325] T. Hofmann, L. Linke, A. Tsiapouris, and A. Ziems, "Porous materials made from starch," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 21, no. 7, pp. 580–584, 1998.

[326] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.

[327] I. S. Aji, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, and K. Abdan, "Kenaf fibres as reinforcement for polymeric composites: a review," *Int. J. Mech. Mater. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 239–248, 2009.

[328] P. Evon, J. Vinet, L. Labonne, and L. Rigal, "Influence of thermo-pressing conditions on the mechanical properties of biodegradable fiberboards made from a deoiled sunflower cake," *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 117–126, 2015.

[329] P. Evon, V. Vandenbossche, P. Y. Pontalier, and L. Rigal, "The twin-screw extrusion technology, an original and powerful solution for the biorefinery of sunflower whole plant,", 2010.

[330] P. Evon, V. Vandenbossche, and L. Rigal, "Manufacturing of renewable and biodegradable fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in twin-screw extruder: Influence of thermo-pressing conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 10, pp. 1940–1947, 2012.

[331] E. Uitterhaegen *et al.*, "New renewable and biodegradable fiberboards from a coriander press cake," *J. Renew. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 225–238, 2016.

[332] D. Zhang, A. Zhang, and L. Xue, "A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism," *Wood Sci. Technol.*, vol. 49, no. 4, pp. 661–679, 2015.

[333] A. Ashori, A. Nourbakhsh, and A. Karegarfard, "Properties of medium density fiberboard based on bagasse fibers," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 18, pp. 1927–1934, 2009.

[334] N. Ayrilmis, S. Jarusombuti, V. Fueangvivat, and P. Bauchongkol, "Effects of thermal treatment of rubberwood fibres on physical and mechanical properties of medium density fibreboard," *J. Trop. For. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 10–16, 2011.

[335] M. Kurniati *et al.*, "Binderless particleboard from castor seed cake: effect of pressing temperature on physical and mechanical properties," *Asian J. Agric. Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 180–188, 2015.

[336] M. Nazerian, A. Dalirzadeh, and S. R. Farrokhpayam, "Use of almond shell powder in modification of the physical and mechanical properties of medium density fiberboard," *BioResources*, vol. 10, no. 1, pp. 169–181, 2015.

[337] X. Li *et al.*, "Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 14, pp. 3556–3562, 2009.

[338] L. Xie, J. Liu, and A. Du, "Effect of hot-pressing factors on binderless fiberboard properties," in *Proceedings of 2012 International Conference on Biobase Material Science and Engineering*, 2012, pp. 8–11.

[339] A. A. Ngozi, "Effect of whole wheat flour on the quality of wheat- baked bread," *Glob. J. Food Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 127–133, 2014.

[340] J. Ndife, L. O. Abdulraheem, and U. M. Zakari, "Evaluation of the nutritional and sensory quality of functional breads produced from whole wheat and soya bean flour blends," *African J. Food Sci.*, vol. 5, no. 8, pp. 466–472, 2011.

[341] W. Zzaman, W. Nadiah Wan Abdullah, and T. A. Yang, "Physical and sensory analysis of high fiber bread incorporated with jackfruit rind flour," *Food Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 30–36, 2013.

[342] R. Bansal and K. Kapoor, "Physiochemical analysis of bread fortified with different levels of soyaflour blends," *Int. J. Pure Appl. Biosci.*, vol. 3, no. 3, pp. 52–64, 2015.

[343] L. Das, U. Raychaudhuri, and R. Chakraborty, "Herbal fortification of common bread by fennel seeds," *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 51, no. 4, pp. 434–440, 2013.

[344] O. Olaoye and A. Onilude, "Microbiological, proximate analysis and sensory evaluation of baked product from blends of wheat-breadfruit flours.," *African J. Food, Agric. Nutr. Dev.*, vol. 8, no. 2, pp. 192–203, 2008.

[345] M. Haruna, C. E. Udobi, and J. Ndife, "Effect of added brewers dry grain on the physico - chemical , microbial and sensory quality of wheat bread," *Am. J. Food Nutr.*, vol. 1, no. 1, pp. 39–43, 2011.

[346] I. Amir, H. S. Hanida, and A. Syafiq, "Development and physical analysis of high fiber bread incorporated with cocoa (*Theobroma cacao* sp.) pod husk powder," *Int. Food Res. J.* , vol. 20, no. 3, pp. 1301–1305, 2013.

[347] V. Giannou and C. Tzia, "Addition of vital wheat gluten to enhance the quality

characteristics of frozen dough products," *Foods*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2016.

[348] L. Yu, A.-L. Nanguet, and T. Beta, "Comparison of antioxidant properties of refined and whole wheat flour and bread," *Antioxidants*, vol. 2, no. 4, pp. 370–383, 2013.

[349] K. Brodowska, R. Catthoor, A. J. Brodowska, M. Symonowicz, E. Łodyga-Chruścińska, and P. D. Student, "A comparison of antioxidant properties of extracts from defatted and non-defatted flax (*Linum usitatissimum*) seeds," *Albanian J. Agric. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 16–23, 2014.

[350] M. El-Demery, K. F. Mahmoud, G. F. Bareh, and W. Albadawy, "Effect of fortification by full fat and defatted flaxseed Flour sensory properties of wheat bread and lipid profile laste," *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, vol. 4, no. 4, pp. 581–598, 2015.

[351] R. Das, S. Biswas, and E. R. Banerjee, "Nutraceutical-prophylactic and therapeutic role of functional food in health," *J. Nutr. Food Sci.* , vol. 6, no. 4, pp. 2–17, 2016.

[352] F. A. H. El-Soukkary, "Evaluation of pumpkin seed products for bread fortification," *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 56, no. 4, pp. 365–384, 2001.

[353] M. Majzoobi, S. Azadmard-Damrichi, S. H. Peighambardoust, and M. Aghamirzaei, "Effects of grape seed powder as a functional ingredient on flour physicochemical characteristics and dough rheological properties," *J. Agric. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 365–373, 2015.

[354] J. Tarek-Tilistyák, M. Tarek, M. Juhász-Román, and J. Jekő, "Effect of oil-seed pressing residue on bread colour and texture," *Acta Univ. Sapientiae, Aliment.*, vol. 8, no. 1, pp. 118–124, 2015.

[355] Y. Srivastava and A. D. Semwal, "Effect of virgin coconut meal (VCM) on the rheological, micro-structure and baking properties of cake and batter," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 52, no. 12, pp. 8122–8130, 2015.

[356] P. M. Scheuer *et al.*, "Effects of fat replacement on properties of whole wheat bread," *Brazilian J. Pharm. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 703–712, 2014.

[357] E. Capuano *et al.*, "Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies," *Food Res. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 1295–1302, 2009.

[358] L. de L. de Oliveira, M. V. de Carvalho, and L. Melo, "Health promoting and sensory properties of phenolic compounds in food," *Rev. Ceres*, vol. 61, pp. 764–779, 2014.

[359] M. Irakli, D. Katsantonis, and F. Kleisiaris, "Evaluation of quality attributes, nutraceutical components and antioxidant potential of wheat bread substituted with rice bran," *J. Cereal Sci.*, vol. 65, pp. 74–80, 2015.

[360] C. B. Villarino, V. Jayasena, R. Coorey, S. Chakrabarti-Bell, and S. Johnson, "The effects of bread-making process factors on Australian sweet lupin-wheat bread quality characteristics," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 49, no. 11, pp. 2373–2381, 2014.

[361] D. Szawara-Nowak, N. Bączek, and H. Zieliński, "Antioxidant capacity and bioaccessibility of buckwheat-enhanced wheat bread phenolics," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 1, pp. 621–630, 2016.

[362] X. Peng, J. Ma, K.-W. Cheng, Y. Jiang, F. Chen, and M. Wang, “The effects of grape seed extract fortification on the antioxidant activity and quality attributes of bread,” *Food Chem.*, vol. 119, no. 1, pp. 49–53, 2010.

[363] B. Moldovana, B. Iasko, and L. David, “Antioxidant activity and total phenolic content of some commercial fruit-flavored yogurts,” *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.*, vol. 61, no. 3, pp. 101–108, 2016.

[364] R. Yawadio Nsimba, H. Kikuzaki, and Y. Konishi, “Antioxidant activity of various extracts and fractions of *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus* spp. seeds,” *Food Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 760–766, 2008.

[365] V. Y. Ixtaina *et al.*, “Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 24, pp. 166–174, 2011.

[366] G. Uzunova, K. Nikolova, M. Perifanova, G. Gentscheva, M. Marudova, and G. Antova, “Physicochemical characterization of chia (*Salvia hispanica*) seed oil from Argentina,” *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 131–135, 2016.

[367] P. Luna Pizarro, E. L. Almeida, N. C. Sammán, and Y. K. Chang, “Evaluation of whole chia (*Salvia hispanica* L.) flour and hydrogenated vegetable fat in pound cake,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 54, no. 1, pp. 73–79, 2013.

[368] M. I. Capitani, V. Spotorno, S. M. Nolasco, and M. C. Tomás, “Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 94–102, 2012.

[369] R. Ayerza, “Oil content and fatty acid composition of chia (Salvia hispanica L.) from five northwestern locations in Argentina,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, no. 9, pp. 1079–1081, 1995.

[370] E. Reyes-Caudillo, A. Tecante, and M. A. Valdivia-López, “Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds,” *Food Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 656–663, 2008.

[371] A. A. Bushway, P. R. Belyea, and R. J. Bushway, “Chia seed as a source of oil, polysaccharide, and protein,” *J. Food Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 1349–1350, 1981.

[372] V. Y. Ixtaina, S. M. Nolasco, and M. C. Tomás, “Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 3, pp. 286–293, 2008.

[373] C. Guindani, R. Podestá, J. M. Block, M. J. Rossi, N. Mezzomo, and S. R. S. Ferreira, “Valorization of chia (*Salvia hispanica*) seed cake by means of supercritical fluid extraction,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 112, pp. 67–75, 2016.

[374] H. F. Ramalho and P. A. Suarez, “The chemistry of oils and fats and their extraction and refining,” *Virtual J. Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 2–15, 2013.

[375] A. O. Arișanu, “Mechanical continuous oil expression from oilseeds: oil yield and press capacity,” in *5 th International Conference "Computational Mechanics and Virtual Engineering*, 2013, pp. 347–352, 2013.

[376] R. Ayerza (h), “Oil content and fatty acid composition of chia (*Salvia hispanica* L.) from five northwestern locations in Argentina,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, no. 9, pp.

1079–1081, 1995.

[377] V. Y. Ixtaina *et al.*, "Supercritical carbon dioxide extraction of oil from Mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.): Characterization and process optimization," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, no. 1, pp. 192–199, 2010.

[378] C. Silva, V. A. S. Garcia, and C. M. Zanette, "Chia (*Salvia hispanic*a L.) oil extraction using different organic solvents: oil yield, fatty acids profile and technological analysis of defatted meal," *Int. Food Res. J.*, vol. 23, no. 3, pp. 998–1004, 2016.

[379] M. Imran *et al.*, "Fatty acids characterization, oxidative perspectives and consumer acceptability of oil extracted from pre-treated chia (*Salvia hispanica* L.) seeds.," *Lipids Health Dis.*, vol. 15, no. 1, p. 162, 2016.

[380] F. S. Hosseinian, G. G. Rowland, P. R. Bhirud, J. H. Dyck, and R. T. Tyler, "Chemical composition and physicochemical and hydrogenation characteristics of high-palmitic acid solin (low-linolenic acid flaxseed) oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 185–188, 2004.

[381] R. de C. A. Guimarães *et al.*, "Sesame and flaxseed oil: nutritional quality and effects on serum lipids and glucose in rats," *Food Sci. Technol.*, vol. 33, no. 1, pp. 209–217. 2013.

[382] C. A. Martin, V. V Almeida, M. R. Ruiz, and J. E. L. Visentainer, "Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos," *Rev. Nutr.* , vol. 19, p. 761–770, 2006.

[383] A. Alonso-Calderón *et al.*, "Characterization of black chia seed (Salvia hispanica l) and oil and quantification of β-sitosterol," *Int. Res. J. Biol. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 2278–3202, 2013.

[384] A. B. Zanqui *et al.*, "Subcritical extraction of *Salvia hispanica* L. oil with n-propane: composition, purity and oxidation stability as compared to the oils obtained by conventional solvent extraction methods," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, no. 2, pp. 282–289, 2014.

[385] L. M. Álvarez-Chávez, M. de los A. Valdivia-López, M. de L. Aburto-Juárez, and A. Tecante, "Chemical characterization of the lipid fraction of mexican chia seed *(Salvia hispanica L.)*," *Int. J. Food Prop.*, vol. 11, no. 3, pp. 687–697, 2008.

[386] R. da S. Marineli, É. A. Moraes, S. A. Lenquiste, A. T. Godoy, M. N. Eberlin, and M. R. Maróstica Jr, "Chemical characterization and antioxidant potential of Chilean chia seeds and oil (*Salvia hispanica* L.)," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 59, no. 2, pp. 1304–1310, 2014.

[387] M. Silveira Coelho, M. De Las, and M. Salas-Mellado, "Chemical characterization of chia (*Salvia hispanica* L.) for use in food products," *J. Food Nutr. Res.*, vol. 2, no. 5, pp. 263–269, 2014.

[388] D. Bilalis *et al.*, "Chia (*Salvia hispanica*) fodder yield and quality as affected by sowing rates and organic fertilization," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, pp. 1–18, 2016.

[389] P. R. Shewry, J. A. Napier, and A. S. Tatham, "Seed storage proteins: structures 'and biosynthesis," *Plant Cell*, vol. 7, pp. 945–956, 1995.

[390] R. Y. Khattab and S. D. Arntfield, "Functional properties of raw and processed canola meal," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 42, no. 6, pp. 1119–1124, 2009.

[391] A. Vázquez-Ovando, G. Rosado-Rubio, L. Chel-Guerrero, and D. Betancur-Ancona, "Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.)," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 168–173, 2009.

[392] F. E. G. Jiménez, M. C. Beltrán-Orozco, and M. G. V. Martínez, "The antioxidant capacity and phenolic content of chía's (*Salvia hispánica* L.). integral seed and oil," *J. Biotechnol.*, vol. 150, pp. 315–315, 2010.

[393] F. Rivera-Cabrera *et al.*, "Phytochemical composition of *Salvia hispanica* L. extracts and their satiety effect," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 16, no. 3, pp. 47–53, 2017.

[394] O. Martínez-Cruz and O. Paredes-López, "Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by ultra high performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1346, pp. 43–48, 2014.

[395] K. Viswanathan and P. Ho, "Fortification of white flat bread with sprouted red kidney bean (*Phaseolus vulgaris*)," *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, 2014.

[396] R. Youseff, L. Soubh, and Z. Alassaf, "Detection of vegetable oils adulteration using desmethylsterols composition," *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 28, no. 41, pp. 229–233, 2014.

[397] P. Sullivan, J. O'Flaherty, N. Brunton, E. Arendt, and E. Gallagher, "The utilisation of barley middlings to add value and health benefits to white breads," *J. Food Eng.*, vol. 105, no. 3, pp. 493–502, 2011.

[398] P. Poinot *et al.*, "Advances in the understanding of the chemical reactions responsible for bread flavour quality," *Spec. Issue Czech J. Food Sci*, vol. 27, 2009.

[399] R. E. Ghorbel, A. Kamoun, M. Neifar, and S. E. Chaabouni, "Optimization of new flour improver mixing formula by surface response methodology," *J. Food Process Eng.*, vol. 33, no. 2, pp. 234–256, 2010.

[400] "Opinion on the safety of 'Chia seeds (*Salvia hispanica* L.) and ground whole Chia seeds' as a food ingredient," *EFSA J.*, vol. 7, no. 4, p. 996, 2009.

[401] M. S. Coelho and M. de las M. Salas-Mellado, "Effects of substituting chia (*Salvia hispanic*a L.) flour or seeds for wheat flour on the quality of the bread," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 60, no. 2, pp. 729–736, 2015.

[402] E. Steffolani, E. de la Hera, G. Pérez, and M. Gómez, "Effect of chia (Salvia hispanica L.) addition on the quality of gluten-free bread," *J. Food Qual.*, vol. 37, no. 5, pp. 309–317, 2014.

[403] R. Ayerza and W. Coates, "Ground chia seed and chia oil effects on plasma lipids and fatty acids in the rat," *Nutr. Res.*, vol. 25, no. 11, pp. 995–1003, 2005.

[404] J. W. Anderson *et al.*, "Health benefits of dietary fiber," *Nutr. Rev.*, vol. 67, no. 4, pp. 188–205, 2009.

[405] E. Iglesias-Puig and M. Haros, "Evaluation of performance of dough and bread

incorporating chia (*Salvia hispanica* L.)," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 237, no. 6, pp. 865–874, 2013.

[406] F. U. Ugwuona and S. Suwaba, "Effects of defatted jack bean flour and jack bean protein concentrate on physicochemical and sensory properties of bread," *Niger. Food J.*, vol. 31, no. 2, pp. 25–32, 2013.

[407] J. Kučerová, V. Šottníková, and Š. Nedomová, "Influence of dietary fibre addition on the rheological and sensory properties of dough and bakery products," *Czech J. Food Sci*, vol. 31, no. 4, pp. 340–346, 2013.

[408] E. Iglesias Puig and M. Haros, "La chía en Europa: el nuevo ingrediente en productos de panadería," *Aliment. Rev. Tecnol. e Hig. los Aliment.*, no. 420, pp. 73–77, 2011.

[409] M. Eduardo, U. Svanberg, and L. Ahrné, "Effect of hydrocolloids and emulsifiers on the shelf-life of composite cassava-maize-wheat bread after storage.," *Food Sci. Nutr.*, vol. 4, no. 4, pp. 636–44, 2016.

[410] A. Akhtar, A. A. Deshmukh, A. V Bhonsle, P. Kshirsagar, and M. Kolekar, "In vitro Antibacterial activity of Pimpinella anisum fruit extracts against some pathogenic bacteria," *Vet. World*, vol. 1, no. 9, pp. 272–274, 2008.

[411] C. A. Serrem, H. L. de Kock, and J. R. N. Taylor, "Nutritional quality, sensory quality and consumer acceptability of sorghum and bread wheat biscuits fortified with defatted soy flour," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 74–83, 2011.

[412] A. Michalska, M. Amigo-Benavent, H. Zielinski, and M. Dolores del Castillo, "Effect of bread making on formation of Maillard reaction products contributing to the overall antioxidant activity of rye bread," *J. Cereal Sci.*, vol. 48, pp. 123–132, 2008.

[413] N. Mohd Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The promising future of chia, Salvia hispanica L.," *J. Biomed. Biotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–9, 2012.

[414] J. Chlopicka, P. Pasko, S. Gorinstein, A. Jedryas, and P. Zagrodzki, "Total phenolic and total flavonoid content, antioxidant activity and sensory evaluation of pseudocereal breads," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 548–555, 2012.

[415] M. O. Olocunde, A. O. Akinyemiju, S. R. A. Adewusi, O. A. Afolabi, R. L. Shepard, and O. L. Oke, "Chemical evaluation of exotic grain amaranth seed planted in the humid lowlands of West Africa," *Trop. Agric.*, vol. 69, no. 2, pp. 106–110, 1992.

[416] D. Ogrodowska, R. Zadernowski, S. Czaplicki, D. Derewiaka, and B. Wronowska, "Amaranth seeds and products – the source of bioactive compounds," *Polish J. Food Nutr. Sci.*, vol. 64, no. 3, pp. 165–170, 2014.

[417] M. León-Camacho, D. L. García-González, and R. Aparicio, "A detailed and comprehensive study of amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) oil fatty profile," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 213, pp. 349–355, 2001.

[418] H. Sun, D. Wiesenborn, K. Tostenson, J. Gillespie, and P. Rayas-Duarte, "Fractionation of squalene from amaranth seed oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 413–418, 1997.

[419] R. S. Singhal and P. R. Kulkarni, "Effect of puffing on oil characteristics of Amaranth

(Rajgeera) seeds," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 67, no. 12, pp. 952–954, 1990.

[420] R. Becker *et al.*, "A compositional study of amaranth grain," *J. Food Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 1175–1180, 1981.

[421] C. K. Lyon and R. Becker, "Extraction and refining of oil from amaranth seed," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 64, no. 2, pp. 233–236, 1987.

[422] H. Sales-Campos, P. R. de Souza, B. C. Peghini, J. S. da Silva, and C. R. Cardoso, "An overview of the modulatory effects of oleic acid in health and disease.," *Mini Rev. Med. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 201–10, 2013.

[423] M. Loden, "Role of topical emollients and moisturizers in the treatment of dry skin barrier disorders," *Am. J. Clin. Dermatol.*, vol. 4, no. 11, pp. 771–788, 2003.

[424] B. E. Berganza, A. W. Moran, G. Rodríguez M., N. M. Coto, M. Santamaría, and R. Bressani, "Effect of variety and location on the total fat, fatty acids and squalene content of amaranth," *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 58, no. 3, pp. 1–6, 2003.

[425] A. Hlinková, A. Bednárová, M. Havrlentová, J. Šupová, and I. Čičová, "Evaluation of fatty acid composition among selected amaranth grains grown in two consecutive years," *Biologia (Bratisl).*, vol. 68, no. 4, pp. 641–650, 2013.

[426] H. Grajeta, "Wartosc odzywcza i wykorzystanie szarlatu (Rodzaj Amaranthus)," *Bromatol. i Chem. Toksykol.*, vol. 30, no. 1, pp. 17–23, 1997.

[427] M. O. Ologunde, F. O. Ayorinde, R. L. Shepard, O. A. Afolabi, and O. L. Oke, "Sterols of seed oils of *Vernonia galamensis, Amaranthus cruentus, Amaranthus caudatus, Amaranthus hybridus* and *Amaranthus hypochondriacus* grown in the humid tropics," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 58, no. 2, pp. 221–225, 1992.

[428] M. F. Marcone, Y. Kakuda, and R. Y. Yada, "Amaranth as a rich dietary source of β-sitosterol and other phytosterols," *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 58, no. 3, pp. 207–211, 2003.

[429] R. N. Chavez-Jauregui, M. E. M. P. Silva, and J. A. G. Arěas, "Extrusion cooking process for amaranth (*Amaranthus caudatus* L.)," *J. Food Sci.*, vol. 65, no. 6, pp. 1009–1015, 2000.

[430] K. Shevkani, N. Singh, A. Kaur, and J. C. Rana, "Physicochemical, pasting, and functional properties of amaranth seed flours: effects of lipids removal," *J. Food Sci.*, vol. 79, no. 7, pp. C1271–C1277, 2014.

[431] A. S. Colmenares, D. Ruiz, and R. Bressani, "Effect of germination on the chemical composition and nutritive value of amaranth grain," *Cereal Chem.*, vol. 67, no. 6, pp. 519–522, 1990.

[432] S. Tömösközi, L. Gyenge, Á. Pelcéder, T. Abonyi, R. Schönlechner, and R. Lásztity, "Effects of flour and protein preparations from amaranth and quinoa seeds on the rheological properties of wheat-flour dough and bread crumb," *Czech J. Food Sci*, vol. 29, no. 2, pp. 109–116, 2011.

[433] E. Amare, C. Mouquet-Rivier, I. Rochette, A. Adish, and G. D. Haki, "Effect of popping and fermentation on proximate composition, minerals and absorption inhibitors, and

mineral bioavailability of *Amaranthus caudatus* grain cultivated in Ethiopia," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 7, pp. 2987–2994, 2016.

[434] C. Pazinatto, L. G. Malta, G. M. Pastore, and F. Maria Netto, "Antioxidant capacity of amaranth products: effects of thermal and enzymatic treatments," *Food Sci. Technol.*, vol. 33, no. 3, pp. 485–493, 2013.

[435] N. L. Escudero, G. Albarracin, R. Lucero Lopez, and S. Gimenez, "Antioxidant activity and phenolic content of flour and protein concentrate of *Amaranthus cruentus* seeds," *J. Food Biochem.*, vol. 35, no. 4, pp. 1327–1341, 2011.

[436] E. Vélez-Jiménez, klaus Tenbergen, P. D. Santiago, and M. A. Cardador-Martínez, "Functional attributes of Amaranth," *Austin J. Nutr. Food Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–6, 2014.

[437] O. Popa, N. Elena, I. Popa, S. Nit, and C. E. Dinu-pârvu, "Methods for obtaining and determination of squalene from natural sources," 2014.

[438] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, and G. J. Jameson, "The role of particles in stabilising foams and emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 137, no. 2, pp. 57–81, 2008.

[439] S. Smaoui, B. Hlima, R. Jarraya, N. G. Kamoun, R. Ellouze, and M. Damak, "Cosmetic emulsion from virgin olive oil: Formulation and bio-physical evaluation," *African J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 40, pp. 9664–9671, 2012.

[440] B. A. Khan, N. Akhtar, T. Mahmood, M. Qayum, and Shahiq-uz-Zaman, "Formulation and pharmaceutical evaluation of a W/O emulsion of Hippophae rhamnoides fruit extract," *J. Pharm. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 1342–1344, 2010.

[441] C. Ibănescu, M. Danu, A. Nanu, M. Lungu, and B. C. Simionescu, "Stability of disperse systems estimated using rheological oscillatory shear tests," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 55, no. 11, pp. 933–940, 2010.

[442] R.-M. Megnanou and S. Niamke, "Improving the optimized shea butter quality: a great potential of utilization for common consumers and industrials.," *Springerplus*, vol. 4, pp. 667–671, 2015.

[443] F. R. Lupi, D. Gabriele, B. De Cindio, M. C. Sánchez, and C. Gallegos, "A rheological analysis of structured water-in-olive oil emulsions," *J. Food Eng.*, vol. 107, pp. 296–303, 2011.

[444] T. Ó. Thorgeirsdóttir, H. Thormar, and T. Kristmundsdóttir, "Viscoelastic properties of a virucidal cream containing the monoglyceride monocaprin: effects of formulation variables: a technical note," *AAPS PharmSciTech*, vol. 7, no. 2, pp. 1–4, 2006.

[445] M. Mydul Alam, K. Ushiyama, and K. Aramaki, "Phase behavior, formation, and rheology of cubic phase and related gel emulsion in tween80/water/oil systems," *J. Oleo Sci.*, vol. 58, no. 7, pp. 361–367, 2009.

[446] D. Moigradean, M.-A. Poiana, and I. Gogoasa, "Quality characteristics and oxidative stability of coconut oil during storage," *J. Agroaliment. Process. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 272–276, 2012.

[447] A. Moneim, E. Sulieman, M. B. Mohammed, and A. O. Ali, “Physicochemical and sensory properties of traditionally and laboratory made ghee (Samin) of the Sudan,” *Int. J. Food Sci. Nutr. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 7–11, 2013.

[448] Z.-R. Huang, Y.-K. Lin, and J.-Y. Fang, “Biological and pharmacological activities of squalene and related compounds: potential uses in cosmetic dermatology,” *Molecules*, vol. 14, pp. 540–554, 2009.

[449] M. K. Govind Rao and K. T. Achaya, “Antioxidant activity of squalene,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 45, no. 4, pp. 296–296, 1968.

[450] M. Z. Tsimidou, “Squalene and tocopherols in olive oil,” in *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, Elsevier, 2010, pp. 561–567.

[451] M. León-Camacho, D. L. García-González, and R. Aparicio, “A detailed and comprehensive study of amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) oil fatty profile,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 213, no. 4–5, pp. 349–355, 2001.

[452] D. M. Lidgate and N. E. Byars, “Development of an emulsion-based muramyl dipeptide adjuvant formulation for vaccines,” Springer US. pp. 313–324, 1995.

[453] F. Camin, L. Bontempo, L. Ziller, C. Piangiolino, and G. Morchio, “Stable isotope ratios of carbon and hydrogen to distinguish olive oil from shark squalene-squalane,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 24, no. 12, pp. 1810–1816, 2010.

[454] T. Aburjai, T. Aburjai, and F. M. Natsheh, “Plants used in cosmetics,” *Phyther. Res.*, vol. 17, no. 17, pp. 987–1000, 2003.

[455] C. Auguet, A. Casanovas, and R. Celades, “A new source of squalane,” *Drug Cosmet. Ind.*, vol. 143, p. 151−153, 1988.

[456] R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Béland, and M. Pagliaro, “Catalytic hydrogenation of squalene to squalane,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 18, no. 9, pp. 1110–1115, 2014.

[457] C. Wu, Y. Tsay, and H. Liou, “Studies on the content and hydrogenation condition of squalene from the liver oil of deep sea sharks,” *J. Fish. Soc. Taiwan* , vol. 7, pp. 43–55, 1980.

[458] D. McPhee, A. Pin, L. Kizer, and L. Perelman, “Deriving renewable squalane from sugarcane,” *Cosmet. Toilet. Formul.*, vol. 129, no. 6, pp. 20–26, 2014.

[459] E. Ryan, K. Galvin, T. P. O ’connor, A. R. Maguire, and N. M. O ’brien, “Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains, and legumes,” 2007.

[460] D. M. Martirosyan, L. A. Miroshnichenko, S. N. Kulakova, A. V Pogojeva, and V. I. Zoloedov, “Amaranth oil application for coronary heart disease and hypertension.,” *Lipids Health Dis.*, vol. 6, 2007.

[461] H. Han-Ping, C. Yizhong, S. Mei, and C. Harold, “Extraction and purification of squalene from amaranthus grain,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, pp. 368–372, 2002.

[462] A. Kaleem *et al.*, “Investigating changes and effect of peroxide values in cooking oils subject to light and heat,” *Fuuast J. Biol*, vol. 5, no. 2, pp. 191–196, 2015.

[463] V. Pandarus, R. Ciriminna, S. Kaliaguine, F. Béland, and M. Pagliaro, "Heterogeneously catalyzed hydrogenation of squalene to squalane under mild conditions," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 14, pp. 2071–2076, 2015.

[464] K. K. Rajah, "Fat products using fractionation and hydrogenation," in *Fats in Food Products*, pp. 277–317,1994.

[465] B. Phansawan and S. Pongsabangpho, "Determination of gallic acid and rutin in extracts *Cassia alata* and *Andrographis paniculata,*" *ScienceAsia*, vol. 40, pp. 414–419, 2014.

[466] P. K. Ashok and B. Saini, "HPLC analysis and isolation of rutin from stem bark of *Ginkgo biloba* L.," *J. Pharmacogn. Phytochem.*, vol. 2, no. 24, pp. 68–71, 2013.

[467] F. Fathiazad, A. Delazar, R. Amiri, and S. D. Sarker, "Extraction of flavonoids and quantification of rutin from waste Tobacco Leaves," *Iran. J. Pharm. Res.*, vol. 3, pp. 222–227, 2006.

[468] P. R, "GC-MS Analysis of Phytochemicals and Simultaneous Determination of flavonoids in *Amaranthus caudatus* (Sirukeerai) by RP-HPLC," *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 3, no. 5, pp. 3–6, 2012.

[469] P. Kraujalis, P. R. Venskutonis, E. Ibáñez, and M. Herrero, "Optimization of rutin isolation from *Amaranthus paniculatus* leaves by high pressure extraction and fractionation techniques," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 104, pp. 234–242, 2015.

[470] M. de Lourdes Mata Bilbao, C. Andrés-Lacueva, O. Jáuregui, and R. M. Lamuela-Raventós, "Determination of flavonoids in a Citrus fruit extract by LC–DAD and LC–MS," *Food Chem.*, vol. 101, no. 4, pp. 1742–1747, 2007.

[471] J. Martinkova, J. Praze, F. Hnilička, H. Hniličková, and M. Orsák, "Determination of the content of rutin and total polyphenols in leaves of spinach and amaranth," *Sci. Agric. Bohem.*, vol. 40, no. 1, pp. 6–11, 1994.

[472] J. Kalinova and E. Dadakova, "Rutin and total quercetin content in amaranth (*Amaranthus* spp.)," *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 64, no. 1, pp. 68–74, 2009.

[473] M. Timoracká, J. Bystrická, A. Vollmannová, and Z. Poláková, "Dynamics of rutin formation in amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L.) during vegetation," vol. 3, no. 12, pp. 454–459, 2014.

[474] C. Çirak, J. RadušienĖ, and B. Arslan, "Variation of bioactive substances in Hypericum montbretii during plant growth," *Nat. Prod. Res.*, vol. 22, no. 3, pp. 246–252, Feb. 2008.

[475] W. E. Yemm and A. J. Willis, "The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone," *Biochem. J.*, vol. 57, no. 3, pp. 508–14, 1954.

[476] R. Savoire, J.-L. Lanoisellé, and E. Vorobiev, "Mechanical continuous oil expression from oilseeds: A Review," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–16, 2013.

[477] P. Van Soest and R. Wine, "Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate.," *J. Assoc. Off.*, 1968.

[478] R. P. Adams, "Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry.," *Identif. Essent. oil components by gas Chromatogr. Spectrom.*, no. Ed.4,

2007.

[479] S. Sapino, M. E. Carlotti, E. Peira, and M. Gallarate, “Hemp-seed and olive oils: Their stability against oxidation and use in O/W emulsions,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 355–355, 2005.

[480] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, and C. Berset, “Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 25–30, 1995.

[481] K. Slinkard and V. L. Singleton, “Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods,” *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 28, no. 1, 1977.

[482] T. Samatha, R. Shyamsundarachary, P. Srinivas, and N. Swamy, “Quantification of total phenolic and total flavonoid contents in extracts of *Oroxylum Indicum* L.Kurz,” *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, vol. 5, no. 4, pp. 177–179, 2012.

[483] C. Sebaaly *et al.*, “Anticoagulant and antibacterial activities of polysaccharides of red algae Corallina collected from Lebanese coast,” *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 30–37, 2014.

[484] A. Chandrasekara, O. A. Rasek, J. A. John, N. Chandrasekara, and F. Shahidi, “Solvent and extraction conditions control the assayable phenolic content and antioxidant activities of seeds of black beans, canola and millet,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 93, no. 2, pp. 275–283, 2016.

[485] V. L. Singleton, R. Orthofer, and R. M. Lamuela-Raventós, “Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent,” *Methods Enzymol.*, vol. 299, pp. 152–178, 1999.

[486] “Weather and Climate - Monthly Averages: Beirut, Lebanon.”. Available: https://weather-and-climate.com/average-monthly-Rainfall-Temperature-Sunshine,Beirut,Lebanon.

[487] M. Behnaz, E. Asli, Davood, and A. Atena, “Simultaneous determination of rutin and quercetin in different parts of *Capparis spinosa*,” *Bull. Environ. Pharmacol. Life Sci.*, vol. 2, no. January, pp. 35–38, 2013.

Industrial Crops & Products 109 (2017) 661–671

Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops & Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Review article

The Apiaceae: Ethnomedicinal family as source for industrial uses

Bouchra Sayed-Ahmad[a,b], Thierry Talou[a], Zeinab Saad[b], Akram Hijazi[b], Othmane Merah[a,*]

[a] Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRA, INPT, Toulouse, France
[b] Doctoral School of Science and Technology, Research Platform for Environmental Science (PRASE), Lebanese University, Lebanon

ARTICLE INFO

Keywords:
Apiaceae family
Industrial applications
Essential oil
Chemical composition
Biological activity

ABSTRACT

Plants from Apiaceae family are commonly used for food, flavoring, fragrance and medical purposes; they are also known to be used as a household remedies since antiquity. Recently, many experimental and biological investigations have been carried out in order to validate the ethno-medicinal claims of plants belonging to this family. Moreover, rediscovery of this family can be responsible for launching a new generation of botanical chemicals for industrial applications. This review paper may help upcoming research activities on *Apiaceae family members*by giving up to date information on their main common features, their origins and traditional backgrounds. Furthermore, this review gathers and discusses the fragmented information described in literature concerning the chemical composition and the biological activities of essential oils and different extracts of some Apiaceae species, it illustrates also their potential for the development of pharmaceutical, cosmetic products and other industrial uses.

1. General introduction

Medicinal and aromatic plants have attracted the attention of researchers worldwide as a major source of raw materials used in the pharmaceutical, cosmetic, flavor and perfumery industries. Despite the progress made in synthetic medication research, nowadays, the large numbers of drugs in use are derived from plants by applying modern technologies to traditional practices (Canter et al., 2005; Singh and Singh, 2001). Apiaceae family is one of the most important families of flowering plants, which consists of 3780 species in 434 genera. It is distributed throughout the world, mostly in the northern temperate regions and high altitudes in the tropics. The main common features of Apiaceae species are: aromatic herbaceous nature, alternate leaves with sheathing bases, hollow stems, small flowers, inflorescences determined in simple or compound umbel, and indehiscent fruits or seeds with oil ducts (Christensen and Brandt, 2006). This family is well known for its distinctive flavors due to the secretory cavities consisting of schizogenous oil ducts with resin, oil, or mucilage and located in the fruits, stems, leaves and roots (Berenbaum, 1990). Apiaceae family provides a large number of plants which are used for different purposes including nutrition, medicine, beverages, spices, repellents, staining, cosmetics, fragrances and industrial uses. Ethnomedically, several plants of this family are used as home based remedies to treat various illnesses related to digestive, endocrine, reproductive and respiratory systems (Aćimović and Kostadinović, 2015). This family is rich in phytochemicals and secondary metabolites which are potential source of drugs such as terpenoids, triterpenoid saponins, flavonoids, coumarins, polyacetylenes, and steroids. Furthermore, several species of this family are an excellent source of essential oils, more than 760 different components from different chemical classes with high pharmaceutical interest are detected in the essential oils within this family. Moreover, the seeds of Apiaceae species are identified as promising source of an unusual specific fatty acid; the petroselinic acid (*C*18:1n-12): its content in Apiaceae oilseeds is over than 50%; this fatty acid is the only isomer of oleic acid occurring naturally in plants; it has many potential uses as a valuable oleo-chemical raw material for industry (Avato et al., 2001). In 2014, the European Commission authorised the placing on the market of coriander seed oil as a novel food ingredient under Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council since its richness petroselinic acid (Nguyen et al., 2015).

Several previous studies on Apiaceae family plant materials reveal their importance as potential source of natural agrochemicals as well as their biological activities such as anti-tumor, antimicrobial, anti-inflammatory, analgesic, radical scavenging, diuretic, gastrointestinal and anti-obesity properties. Therefore, in view of this immense medicinal importance, it is important to compile a comprehensive review covering the phytochemical constituents of seeds from Apiaceae family, their various pharmacological activities concentrating on antioxidant, antibacterial and antifungal activities and their potential industrial applications.

* Corresponding author at: Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, 4 allée Emile Monso, 31030 TOULOUSE Cedex 4, France.
E-mail address: othmane.merah@ensiacet.fr (O. Merah).

http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.027
Received 23 May 2017; Received in revised form 15 August 2017; Accepted 17 September 2017
0926-6690/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

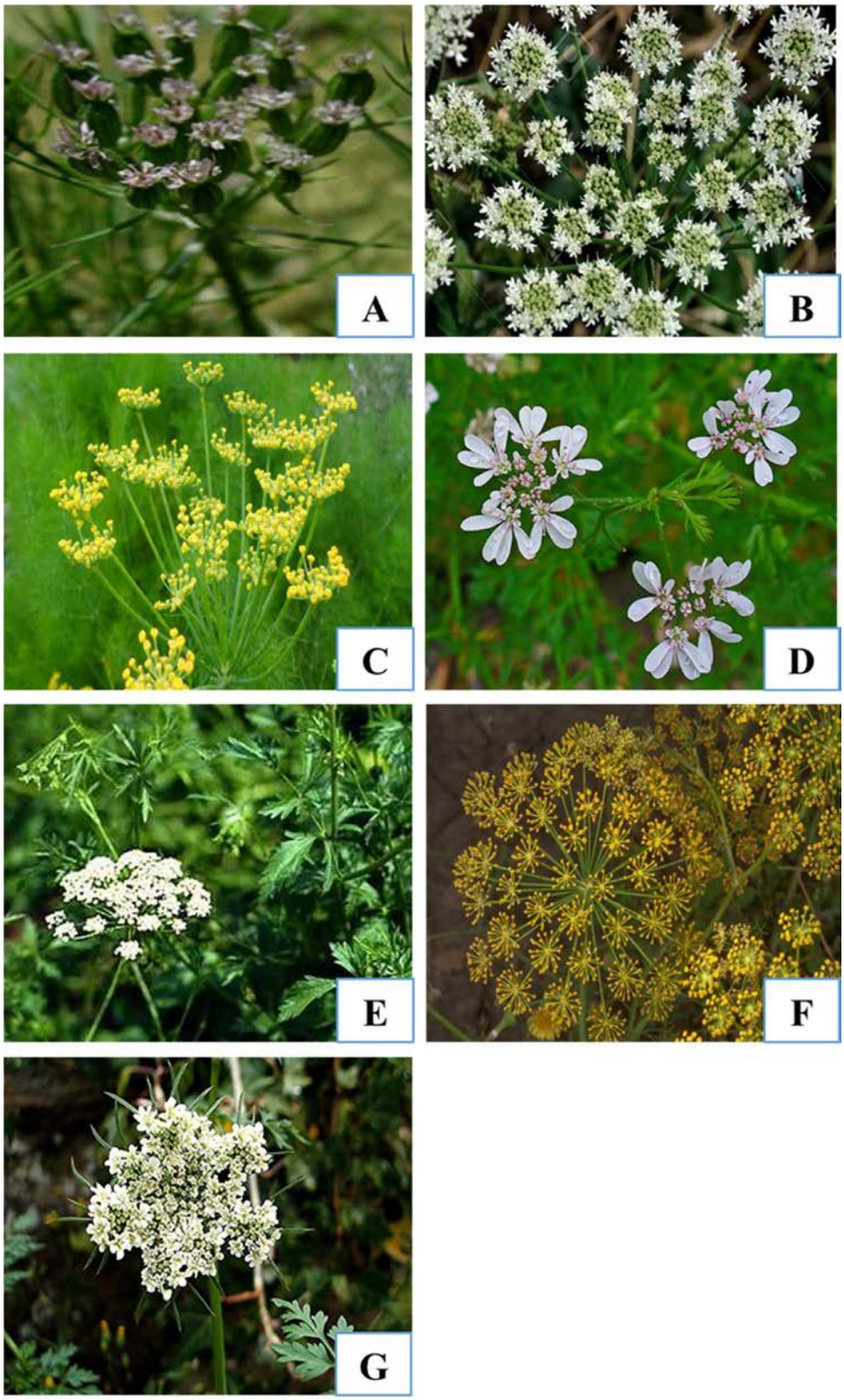


Fig. 1. **A**: cumin (*Cuminum cyminum* L.), **B**: caraway (*Carum carvi* L.), **C**: fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.), **D**: coriander (*Coriandrum sativum* L.), **E**: anise (*Pimpinella anisum* Linn.), **F**: dill (*Anethum graveolens* L.) and **G**: parsley (*Petroselinum crispum* L.).

2. Origins and traditional uses

Apiaceae is one of the largest taxon among higher plants; cumin (*Cuminum cyminum* L.), caraway (*Carum carvi* L.), fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.), coriander (*Coriandrum sativum* L.), anise (*Pimpinella anisum* L.), dill (*Anethum graveolens* L.) and parsley (*Petroselinum crispum* L.) (Fig. 1) are the most cultivated members of the family, grown on more than 1.2 million ha worldwide, their annual production is about 25 million tons.

Apiaceae family is considered as one of the oldest families among aromatic plants, most of its members are indigenous to Mediterranean region and Southwest Asia, they are introduced and cultivated

Table 1
Ethno-medicinal uses of Apiaceae species and chemical composition of their seeds essential oils.

Species	Common name	Origin	Ethno-medicinal use	Essential oil (%)	Main compound (%)	Other compounds	References
Cuminum cyminum L.	Cumin	Mediterranean region	Antispasmodic, carminative, astringent, treatment of diarrhea and digestive and respiratory disorders	2.5 – 4.5	Cuminaldehyde (27–50)	carotol, sabinene, β-terpineol, linalool, pinocarveol, γ-terpinene, myrtenal, copaene, α-pinene	Hajlaoui et al. (2010), Koppula and Choi (2011), Sowbhagya (2013)
Carum carvi L.	Caraway	Europe and West Asia	Galactologue, carminative, effective in polishing teeth & in the treatment of eczema, pneumonia and gastrointestinal disorders	0.5 – 1.4	Carvone (76.8–80.5)	Limonene, α-pinene, γ-terpinene, linalool, carvenone, *p*-cymene	R Fang et al. (2010), Laribi et al. (2009)
Foeniculum vulgare Mill.	Fennel	Mediterranean area	Gastrointestinal and neurological disorder, kidney stones, vomiting, diarrhea, antispasmodic, antiseptic, carminative and antiulcer properties	3–6	*trans*-anethole (69.7-78.3)	fenchone, estragole, d-limonene	Díaz-Maroto et al. (2006), Díaz-Maroto et al. (2005), Ghanem et al. (2012)
Coriandrum sativum L.	Coriander	Mediterranean region	Alleviate spasms, gastric complaints, bronchitis, gout, treat gastrointestinal disorders such as anorexia and diarrhea	0.03 – 2.6	Linalool (30–80)	γ-terpinene β-pinene, m-cymene, citronella, citronellol, citral, geraniol, citronellyl	Bhuiyan et al. (2009), Mahendra and Bisht (2011), Rajeshwari and Andallu (2011)
Pimpinella anisum L.	Anise	Eastern Mediterranean region and Southwest Asia	Increase menstruation, urine, and sweat secretion, treatment of epilepsy, seizure, respiratory tract problems and bronchial asthmatic attacks	2–6	*trans*-anethole (77–94)	eugenol *trans*-anethole, methylchavicol, anisaldehyde, estragole, coumarins, scopoletin, umbelliferone, estrols	Gülçın et al. 2003, Orav et al. 2008, Pavlova et al. (2006)
Anethum graveolens L.	Dill	Mediterranean region and West Asia	Carminative, diuretic, galactogogue, stimulant, stomachic, treat gripe for babies and relieve hiccups and colic	1–4	Carvone (30–60)	limonene, α-phellandrene, pinene, diterpene, dihydrocarvone, cineole, myrcene, paramyrcene, dillapiole, isomyristicin, myristicin	Ishikawa et al. (2002), Rădulescu et al. (2010), Said-Al-Ahl et al. (2015)
Petroselinum crispum Mill.	Parsley	Mediterranean region	Treatment of hypertension, cardiac and urinary disease, diabetes, Alzheimer's disease, thrombosis and stroke	2–8	Myristicin (–)	α-pinene, β-pinene, ρ-cymene, limonene, apiol, elemicin	López et al. (1999), Soliman et al. (2015), Stankovic et al. 2004

worldwide due to their usage in foodstuff, pharmaceutical, perfume and cosmetic productions (Table 1) (Hunault et al., 1989; Jazani et al., 2008; Rajamanickam et al., 2013). Nowadays, India is the main worldwide suppliers of cumin seeds, with 80,000–170,000 tons of seeds grown in India, among them 10% are exported. Europe countries are the major producers of caraway seed such Sweden, Finland, Germany and Norway, as well as Morocco, Syria and India (Agrahari et al., 2014). On the other hand, India, Russia, Central Europe, Asia and Morocco are the principal countries for coriander commercial production (Asfaw and Abegaz, 1998) while, Turkey, Spain and China are the major producing countries of aniseed (Arslan et al., 2004).

Plants of the Apiaceae family demonstrate medicinal properties and have been used in traditional medicine since antiquity (Table 1), these crops are recommended for gastrointestinal and neurological disorder, vomiting and diarrhea, they show antispasmodic, antiseptic, carminative and antiulcer properties, especially cumin, caraway and fennel (Fang et al., 2010; Hajlaoui et al., 2010; Koppula and Choi, 2011). Moreover, caraway seeds are effective in polishing teeth and in the treatment of eczema and pneumonia (Ghanem et al., 2012) while seeds and different parts of coriander are used to alleviate spasms, gastric complaints, bronchitis and gout (Rajeshwari and Andallu, 2011). Aniseeds are found to increase menstruation, urine, and sweat secretion; they are useful also in the treatment of epilepsy, seizure, respiratory tract problems, and bronchial asthmatic attacks (Pavlova et al., 2006). Dill water have a soothing effect, it is used to treat gripe for babies, to relieve hiccups and colic (Said-Al Ahl et al., 2015). *Parsley* is used in the treatment of hypertension, cardiac and urinary disease, diabetes as well as Alzheimer's disease, thrombosis and stroke (Soliman et al., 2015).

3. Essential oil and lipid composition

Apiaceae species are extensively used in everyday nutrition through drinks as beverages and through food in various formulations especially as spices (Tuncturk and Özgokce, 2015). Their seeds are sources of active compounds and considered as an excellent dietary supplement low in calorie and rich in fixed oil, proteins, fibers, carbohydrates and essential oil. However, a significant diversity of chemical composition is detected depending on the seed varieties, genetic sources and environmental conditions (Table 2). Apiaceae seeds are also a rich source of water-soluble glycosides of monoterpenoid, alkyl and aromatic compounds as well as, cellulose, lignin, wax esters, pectins, phospholipids, flavonoids, hydroxycoumarins, carotenoids, terpenoids and other types of compounds including sugars, lactones and quinones (Jia et al., 2015).

Vegetable oilseeds from Apiaceae members are generally obtained through Soxhlet and cold pressing extraction. These oils are known to performed a wide range of industrial applications including lubricants, detergents, printing inks, soaps, shampoos, plasticizers and disinfectants (Sharma et al., 2005). In Apiaceae family, vegetable oils consist primarily of petroselinic acid followed by linoleic acid; other fatty acids such as palmitic, myristic, capric and *cis*-vaccenic acids are also identified in their vegetable oils but at lower concentrations. (Shahnaz et al., 2004). Actually, petroselinic acid has many potential uses: its cleavage products adipic and lauric acids. Obtained by ozonolysis, these products can be used for several technical purposes: adipic acid is used for the production of softeners and nylon, while lauric acid is used as a raw material for the production of softeners, emulsifiers, detergents and soaps (Reiter et al., 1998). Moreover, the addition of oils rich in petroselinic acid to food products gives rise to a number of advantages by improving their textural properties without increasing the level of LDL cholesterol in the blood serum. In addition to its anti-inflammatory potential, petroselinic acid can be used also in cosmetic formulations involved in hair treatment and skin care as a moisturizing agent.

On the other hand, Apiaceae oilseeds are considered as a good source of phytosterols, β–sitosterol and stigmasterol are generally the main constituents while Δ^5-avenasterol, lanosterol, brassicasterol and

Table 2
Nutritional compositions and chemical composition of fixed oils of Apiaceae seeds.

Species	Moisture	Ash	Protein	Carbohydrates	Fiber	Soluble sugars	Fixed oil (%)	Petroselinic acid (%)	Sterol (%)	Main Tocopherol	References
Cuminum cyminum L.	8.1	9.3	17.8	44.2	10.5	2.3	10 − 2	41–55.9	0.3	β-tocopherol	Bettaieb et al. (2011), Dua (2012), Nadeem and Riaz (2012), Ramadan et al. (2012)
Carum carvi L.	4.2	4.1	7.6	50.1	25.3	0.6	6.2–10.1	29.4–40.6	0.2 − 0.7	α-tocopherol	Khalid et al. (2005), Laribi et al. (2013), Reiter et al. (1998), Thippeswamy and Achur (2014), Zlatanov and Ivanov (1995)
Foeniculum vulgare Mill.	6.3	13.4	9.5	42.3	18.5	1.1	10–14.4	70–80	0.6	γ-tocotrienol	Anubhuti et al. (2011), Barros et al. (2010), Coşge et al. (2008), Matthäus and Musazcan Özcan, (2015), Nassar et al. (2010)
Coriandrum sativum L.	11.3	5.0	11.4	54.9	28.4	1.9	9.9–27.7	65.7–76.6	3.6 − 5.1	γ-tocopherol	(Ganesan et al., 2013, Horvath et al., 2006, Ramadan et al., 2012, Sahib et al., 2012)
Pimpinella anisum Linn.	13	10	18	55	25	5	8–11	56	0.2 − 0.7	α-tocopherol	Besharati-Seidani et al. (2005)
Anethum graveolens L.	8.3	9.8	15.6	36	4.8	–	15.3–18.2	18.7	0.24	α-tocotrienol	Isopencu and Ferdeş (2012), Matthaus et al. (2003), Piironen et al. (2003)
Petroselinum crispum Mill.	4.8	8.0	25	30.6	11.0	5	9.4–11.3	62.8–71.6	0.2	–	(Ellenbracht et al., 1980, Khalil et al., 2012, Shams et al., 2015)

campesterol are recognized as minor compounds (Table 2). In fact, the market of phytosterols is expected to grow considerably for the next five years in almost all parts of the world, especially in European and North American countries. The valuable role of phytosterols in health, pharmaceutical and food and feed areas is being well recognized, namely in pharmaceuticals (production of therapeutic steroids), nutraceutical (anti-cholesterol additives in functional foods, anti-cancer properties) and cosmetics (creams, lipstick) (Fernandes and Cabral, 2007).

Essential oil can be extracted from all parts of Apiaceae plants (Barros et al., 2010), however, the highest amount is found in their seeds where it is located in the glands in the mericarp (Kim et al., 2011; Neffati and Marzouk, 2008). This oil is responsible of the characteristic odor of seeds due to its chemical composition, principally to the present aldehydes. Essential oils are widely used in food flavoring, industry perfumery, coloring, soap, detergents (Salehi Sardoei et al., 2014). As for fennel seeds, essential oil is responsible of the anise odor which makes it a flavoring agent in food and beverage products, as well as for coriander seeds where the aroma and flavor are attributable to this oil which is one of the 20 major essential oils in the world market. Generally, oils obtained from Apiaceae seeds are yellowish to colorless with a fresh flavored odor. Different methods are used for oilseed extraction including hydrodistillation, steam distillation, extraction with classical solvents, supercritical fluid extraction (SFE), headspace solvent microextraction and solid-phase microextraction (SPME) (Li et al., 2009). However, seed origins, maturity stages, environmental factors as well as extraction and analytical methods affect significantly the yield and the chemical composition of oils (Zheljazkov and Shiwakoti, 2015) (Table 1).

4. Phenolics, flavonoids and antioxidant properties

Polyphenolic compounds such as flavonoids, tannins, and phenolic acids are commonly found in Apiaceae extracts. Topical applications of cosmetic formulations containing phenolic compounds can reduce the causes and effects of skin aging, skin diseases and damage such as wounds and burns (Działo et al., 2016). The effective role of phenols including flavonoids based spray as anesthetic and analgesic combinations in painful areas have been confirmed previously (Farrer, 2012). Also, a combination of 5% phenol in glycerin is one of the most effective and safest procedures in the management of serve pain caused by rectal and genital cancer (Comelli et al., 1980). Phenolic compounds are found to inhibit either the production or the action of pro-inflammatory mediators, resulting in anti-inflammatory capacity, thus they can be considered as an effective alternative of anti-inflammatory drugs which are usually used with the subsequent occurrence of adverse side effects (Ambriz-Perez et al., 2016). Moreover, phenolics are used in a wide range of other industrial applications, including many types of high-performance coatings, rubbers and dyes.

In the case of cumin seeds the Total phenolic contents (TPC) varies from 9 to 35.3 mg of Gallic acid equivalents per gram of dry weight (mg GAE/g DW) depending on solvent used in extraction and seed varieties. A high and variable TPC is also exhibited by cumin organs; flower extract has the highest TPC followed by stems and leaves, and roots (19.2, 15.6, 11.8 mg GAE/g DW, respectively); as for polyphenols, Total Flavonoid Contents (TFC) varies from 0.4 mg of catechin equivalent per gram of dry weight (mg of CE/g of DW) to 5.6 mg CE/g DW in all cumin plant parts (Bettaieb et al., 2010; Gupta, 2013). Furthermore, TPC of cold-pressed caraway seed oils is about 3.5 mg GAE/g, this content reaches 6.0 mg GAE/g and 5.9 mg caffeic acid/g DW (CAE/g DW) in the methanolic extracts of seeds and 1.84 mg GAE/g in the areal parts; in contrast, TFC ranges from 2.5 to 12.8 mg rutin (RE/g DW) in caraway seeds methanolic extracts, while areal parts contain only 3.6 mg RE/g DW (Amri et al., 2015; Pirbalouti et al., 2013). Several flavonoids compounds are identified from different caraways parts: polyacetylenic compounds are detected in the seed and roots, isoquercitrin and astragalin are found in the leaves and flowers (Najda et al., 2008; Saghir et al., 2012).

Fennel extracts are considered as a rich source of phenolic compounds such as flavonoids, phenolic acids, coumarin and tannins; rosmarinic acid and chlorogenic acid are the major phenolics found in the methanolic extracts of their seeds while quercetin and apigenin are the major flavonoids. Phenolic and flavonoid contents in the methanolic extract of dry seeds of fennel are 1017.3 mg GAE/100 g DW and 695.5 mg QE/100 g DW, respectively. Methanolic extracts of fennel parts are also investigated for their phenolic and flavonoid contents, results show a high phenolic content in stems, shoots, leaves and inflorescences, but flavonoids are detected only in the shoots (Nagy et al., 2014; Rahimi and Ardekani, 2013; Roby et al., 2013).

The polyphenolic contents of coriander seed extracts range from 12.1 to 15.2 mg GAE/g in the methanolic extracts, and from 70.2 to 66.6 mg/g in the ethanolic extracts. On the other hand, TPC of methanolic and aqueous extracts of coriander is also assessed: results show that they contain 110 and 63.2 mg/100 g of TPC in their leaves, respectively, and 89.3 and 51.6 mg/100 g TPC in their stems, respectively. The TFC of methanolic seed extracts vary from 11.1 to 13.2 mg CE/g DW where quercetin, keampferol, rhamnetin and apigenin are the main detected flavonoids (Christova-bagdassarian et al., 2014; Joglekar et al., 2012; Rahiman et al., 2012; Sriti et al., 2011).

Regarding aniseed extracts, several phenolic components are identified including guajacol, anisol, vanillin and anisalcohol. TPC of aniseed oil ranges from 18.7 to 26.8 mg GAE/g while TPC and TFC of aniseed methanolic extracts vary between 46.2 mg GAE/100 g and 17.4 mg CE/100 g, the main flavonoid identified are areluteolin, rutin, isoorientin, isovitexin and quecertin-3-*O*-glucuronide (Christova-Bagdassarian et al., 2013).

Dill ethanolic and aqueous extracts show the highest TPC (71.3 and 65.1 mg GAE/g of the dried plant, respectively) followed by acetone extract (55.5 mg GAE/g). Likewise, TPC and TFC of ethanolic extracts (70% v/v) are 105.2 mg GAE/g and 58.2 mg CE/g of the dried extract, respectively; two flavonoids are isolated from dill seed: quercetin and isoharmentin (Bahramikia et al., 2008; Möhle et al., 1985). The phytochemical screening of the crude powder of different parts of dill shows that leaves, stems and roots are rich in tannins, terpenoids and cardiac glycosides. Tannins can be used as renewable components for industrial adhesives applications which can alleviate dependence on petroleum-derived products. Tannin-lignin fractions can be used also as substrates for biopolymers and composites for manufacturing of automotive interior design, furniture, construction industry and musical instruments (Wheatley, 1992). On the other hand, plant terpenoids can be used as industrially relevant chemicals, including many pharmaceuticals, flavors, fragrances, pesticides and disinfectants, and as large-volume feedstocks for chemical industries. Several terpenoids possess pharmaceutical properties and are widely used in clinical practice. Among them taxol, a diterpene from yew, which has effectively been recognized as a major antineoplastic agent, and artemisinin, a sesquiterpene lactone, which is an effective antimalarial agent (Caputi and Aprea, 2011).

TPC values of leaves and stems extracts of parsley range from 9.6 to 42.3 mg GAE/g, the dichloromethane extract showed the highest TPC among the extracts. In another study, ethanolic leaves extracts show higher polyphenolic and flavonoid contents (54.2 and 42.1 mg/g, respectively) than methanolic and chloroform extracts. The two major phenolic compounds extracted from parsley are apiin and malonyl-apiin; flavonoids are the major compounds in this plant; apigenin, cosmosiin, oxypeucedanin hydrate are detected in the aqueous extracts of the leaves; the main flavonol constituents found are kaempferol and quercetin (Farzaei et al., 2013; Tang et al., 2015; Trifunschi and Ardelean, 2012).

Oil, aqueous, methanolic, ethanolic and acetone extracts of different parts of Apiaceae are investigated for their antioxidant activity using several methods including free radical scavenging, superoxide anion

Table 3
Main antioxidant activities exhibited by some Apiaceae seed extracts.

	Antioxidant assay	Extract type	Extract concentration	Inhibition Percentage	Ref.
C. cyminum L.	DPPH radicals, FRAP, reducing Fe^{2+} ions	Methanolic extract	240 μg/ml	56.8% of DPPH radicals	Rahman et al. (2015)
C. carvi L.	DPPH radicals, lipid peroxides, ORAC	Aqueous extract	105 μg	50% of superoxide radicals	Satyanarayana et al. (2004)
F. vulgare Mill.	Peroxidation of linoleic acid	Ethanolic extract	100 mg	99.1% of peroxidation of linoleic acid system	Oktay et al. (2003)
C. sativum L.	DPPH radicals, FRAP	Methanolic extract	500 μg/ml	64.4% of DPPH radicals	Wangensteen et al. (2004)
P. anisum L.	DPPH radicals and superoxide anion scavenging, hydrogen peroxide scavenging, metal chelating activities	Ethanolic extract	2.1 mg/ml	50% of DPPH radicals	Rajeshwari et al. (2011)
A. graveolens L.	DPPH radical scavenging, Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC), reducing power	Aqueous extract	400 μg/ml	89.7% of DPPH radicals	Ramadan et al. (2013)
P. crispum L.	DPPH radical-scavenging, reducing power of ferric-ferricyanide complex	Methanolic extract	2 mg/ml	19.3% of DPPH radicals	Farzaei et al. (2013)

radical scavenging, hydrogen peroxide scavenging and metal chelating activity (Table 3). Antioxidants have many industrial uses, such as preservatives in food products, but also they can be added to fuels and lubricants in order to prevent their oxidation, and in gasoline to inhibit their polymerization. Antioxidants can be also added to polymers including rubbers, plastics and adhesives to stop their oxidative damage and loss of strength and flexibility (Robert and Dunn, 2005).

Cumin essential oil exhibits a higher 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity than that of butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT), the inhibition percentage reaches 85.4% at a concentration of 240 μg/ml, and this might be due to the presence of appreciable amounts of antioxidant compounds such as cuminal, γ-terpinene, pinocarveol, carotol, pinocarveol and linalool. A comparative results of antioxidant activity are obtained using ferric reducing ability of plasma (FRAP) and reducing Fe^{2+} ions assays. Methanol, ethanol, dichloromethane, chloroform, hexane and aqueous cumin seed extracts are found to have antioxidant properties. A dose dependent DPPH radical scavenging activity is exhibited by the nonvolatile extracts, the methanolic extract shows the highest inhibition percentage (Table 3); on the other hand, a highest superoxide radical scavenging activity was found in ethyl acetate extract (IC_{50} = 18.3 μg/ml). The evaluation of antioxidant activities of acetone extracts of different cumin parts shows that the flower extract has the strongest lipid peroxidation inhibition, reducing agent and DPPH radical scavenging activities while the stem and leaves extracts show the highest chelating power (El-Ghorab et al., 2010; Rahman et al., 2015).

Oils, aqueous and solvent derived extracts of caraway seeds possess an excellent antioxidant effects (Table 3). Antioxidant activity of essential oil extracted from caraway seed is significantly higher than several standard antioxidant compounds; this high activity is attributed to the presence of active antioxidant compounds such as carvone, linalool, estragol and other phenolic compounds (Agrahari et al., 2014). Aqueous extract of caraway seeds has a high antioxidant activity, 105 μg of extracts can inhibit 50% of superoxide radicals. Aqueous extracts of caraway roots show also an important DPPH radical activity which is referred to their richness in various types of secondary metabolites. (Saleh et al., 2010; Satyanarayana et al., 2004)

Essential oil of fennel seeds shows a stronger antioxidant activity in comparison with aqueous and ethanolic extracts. Such a great antioxidant activity is due to the high content in polyphenols and flavonoids such as 3-caffeoylquinic acid, 4-caffeoylquinic acid, 1,5-*O*-dicaffeoylquinic acid, rosmarinic acid, eriodictyol-7-rutinoside, quercetin-3-*O*-galactoside, kaempferol-3-*O*-rutinoside and kaempferol-3-*O*-glucoside (Oktay et al., 2003; Ruberto et al., 2000; Shahat et al., 2011).

Seeds, leaves and stems extracts of coriander are investigated for their antioxidant activity using different bioassays such as DPPH free radical scavenging activity assay and ferric reducing antioxidant power (FRAP). Results show that ethanolic, methanolic and aqueous extracts of leaves exhibit a higher antioxidant activity as compared with seeds extracts; the radical scavenging activity of methanol extracts of both seed and leaves, at 500 μg/ml, are 64.4% and 72.2%, respectively, this strong activity can be referred to the high carotenoid content in coriander leaves. Yet, coriander seed essential oil shows a greater radical scavenging activity than leaves essential oil which is attributed to the higher linalool content in oilseed (El-Ghorab et al., 2010; Nguyen et al., 2015; Shahwar et al., 2012; Wangensteen et al., 2004). Actually, linalool and limonene are among the most common fragrances used in cosmetics preparation. They can be found in many sort of cosmetic products such as shampoos, hair conditioner, shower gels, rinse-off creams and lotions products (Siti Zulaikha et al., 2015).

Aqueous and ethanolic extracts of aniseeds show a higher antioxidant activity than standard antioxidants such as BHA, BHT and α-tocopherol using different antioxidant tests (DPPH radicals and superoxide anion scavenging, hydrogen peroxide scavenging, and metal chelating activities) (Table 3). Aniseed fruit extracts exhibit the

strongest antioxidant activity among six other Umbelliferae fruits using DPPH radical scavenging activity test (Nickavar et al., 2009; Rajeshwari et al., 2011).

Antioxidant activity of dill extracts is evaluated with DPPH radical scavenging, Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC), reducing power, chelating power, and β-carotene bleaching assays (Table 3). In all assays, ethanolic extract of dill flower shows higher activity than that of seed and leaves extracts. This is may be due to the presence of phenolic compound including flavonoids and proanthocyanidins in flower extracts. Furthermore, an excellent, dose dependent antioxidant activity have been reported for dill aqueous extract, percentages of inhibition are 87.5 and 89.7% at 400 µg/ml according to the β-carotene-linoleate and DPPH free radicals methods, respectively (Ramadan et al., 2013; Shyu et al., 2009).

Parsley extracts exhibit a strong antioxidant activity, essential oils show an EC_{50} values of 5.1 and 80.2 mg/ml in the β-carotene bleaching and the DPPH radical scavenging assays, respectively. This activity is attributed to the presence of apiol and myristicin in the oil. Methanolic extracts of stems and leaves show antioxidant properties by DPPH radical-scavenging, reducing power of ferric-ferricyanide complex, ferrous ion-chelating, iron-induced linoleic acid oxidation mode and hydroxyl radical-scavenging assays. On the other hand, in a clinical trial, the addition of parsley leaves in the diet of 14 person results by a significant increasing of antioxidant enzymes; apigenin is reported to be the active constituent responsible for its activity (Farzaei et al., 2013; Tang et al., 2015).

5. Antibacterial and antifungal properties

Several studies show the effectiveness of cumin essential oil against different Gram-positive and Gram-negative bacterial species (Table 4). Minimum inhibitory concentrations (MIC) values of cumin essential oil against *M. tuberculosis* ranges from 6.3 to 25 µg/ml; this activity can be referred to the presence of cumin aldehyde in volatile oils (Derakhshan et al., 2008). This oil shows also a significant antifungal activity against *P. boydii* and *A. flavus* (88.2 and 66.7%, respectively) (Rahman and Choudhary, 2000). Ethanolic extract of cumin seeds exhibit also antibacterial activity against *Helicobacter pylori* (MIC_{90} values of 0.075 mg/ml) (Nostro et al., 2005).

Caraway seed essential oils show antibacterial activities against numerous Gram-positive and Gram-negative bacteria strains. MIC values of caraway oils against *E. coli* and *S. aureus* are 0.6 and 0.5%, respectively, while the minimum bactericidal concentration (MBC) values are 0.8 and 0.6%, respectively. These results suggest the possible use of caraway seed oil as an antibacterial agent against human pathogens and for the control of bacterial infections (Iacobellis et al., 2004; Mohsenzadeh, 2007). Several investigations show that carvone, limonene and linalool are responsible of the antibacterial effects of caraway seed oils. Likewise, ethanolic extracts of caraway seeds inhibit the growth of *Lactobacillus* species (Damasius et al., 2007). Caraway oils exhibit high inhibitory effects against various fungal species including the mycotoxigenic *Aspergillus* species. They are considered as a potential candidates in controlling aflatoxins of food and feeds (Razzaghi-Abyaneh et al., 2009; Skrinjar et al., 2009).

Numerous studies indicating the antibacterial activity of *fennel are reported in the literature (*Table 4). Fennel stem extract shows a high inhibition against B. subtilis, A. niger and C. cladosporioides with MIC values 25, 250 and 125 µg/ml, *respectively*. The aqueous extract of aerial part of *fennel can* inhibited the growth of *A. radiobacter pv. tumefaciens*, *E. carotovora*, *P. fluorescens*, and *P. glycinea.* Fennel essential oil exhibits a higher antibacterial activity in comparison with methanolic and ethanolic extract. MIC and MBC of fennel oil values are 1 and 2% against *E. coli*, 2 and 4% against *S. aureus*, respectively. This oil shows a low activity against *B. cereus* and *P. aeruginosa* (Aprotosoaie et al., 2008; Duško et al., 2006; Gulfraz et al., 2002; Kwon et al., 2002). Essential oil of fennel exhibits also antifungal activity against several

Table 4
Main antimicrobial activities exhibited by seeds from Apiaceae family.

Seeds	Bacterial strain	MIC values	Fungal strain	MFC values	Ref.
C. cyminum L.	*S. epidermidis, S. aureus, B. subtilis, S. epidermidis, M. luteus, B. cereus, E. coli, L. monocytogenes, E. feacalis, P. aeruginosa, S. typhimirium, M. tuberculosis*	6.3 to 25 µg/ml	*P. boydii, A. flavus*	0.075 mg/ml	Rahman and Choudhary (2000),Derakhshan et al. (2008), Johri (2011)
C. carvi L.	*S. aureus, B. cereus, E. coli, S. enteritidis, X. brasilicum*	0.5−0.6%	*Aspergillus* species	1 µl/ml	Iacobellis et al. (2004), Mohsenzadeh (2007), Razzaghi-Abyaneh et al. (2009), Skrinjar et al. (2009)
F. vulgare Mill.	*B. cereus, B. megaterium, B. pumilus, B. subtilis, E. coli, K. pneumonia, M. luteus, P. putida, P. syringae, C. albicans.*	2–4%	*C. cladosporioides, P. helianthi, T. mentagrophytes, A. niger, A. flavus, F. graminearum F. moniliforme*	6 µl	Badgujar et al. (2014), Clara Aprotosoaie et al. (2010), Gulfraz et al. (2002), Kwon et al. (2002), Taie et al. (2013)
C. sativum L.	*Salmonella, Citrobacter freundii, Enterobacter aerogenes, E. coli, K. pneumoniae*	4.2 µl/ml	*C. palliscen, F. oxysporum, F. moniliforme, A. terreus*	31.2–62.5 µg/ml.	Begnami et al. (2010), Bhat et al. (2014), Saeed and Tariq (2007)
P. anisum L.	*C. albicans, C. parapsilosis, C. tropicalis, C. krusei, C. pseudotropicalis*	6.3-12.5 mg/ml	*A. alternata, A. niger, A. parasiticus*	17-20%	Akhtar et al. (2008), Al-Bayati, (2008), Yazdani et al. (2009)
A. graveolens L.	*S. aureus, Bacillus cereus, E. faecalis, L. monocytogenes, E. coli, Y. enterocolitica, S. choleraesuis*	20–80 mg/ml	*C. albicans, P. islandicum, A. flavus*	1.56–100 mg/ml	Delaquis et al. (2002), Rifat-uz-zaman et al. (2006), Singleton et al. (1999), Stavri and Gibbons (2005)
P. crispum L.	*S. aureus, V. cholera, Y. enterocolitica, S. enterica, E. coli*	4–30%	*A. parasiticus*	4 ml/ml	Fatemeh et al. (2010), Shariatifar et al. (2014)

strains, it shows complete zone of inhibition at 6 µl dose. Aqueous seed extracts have significant antifungal activity against fungi by comparison with grisofulvin: a reference fungicidal agent (Badgujar et al., 2014; Mimica-Dukić et al., 2003; Singh et al., 2006; Taie et al., 2013).

Coriander leaves essential oil is reported to have an inhibitory effect against several Gram-positive and Gram-negative bacterial strains. Seed essential oil is also found to inhibit 25 bacterial strains (MIC is about 4.2 µl/ml to most bacterial strains); antibacterial activity of coriander essential oil is attributed to its high linalool content (Table 4). The minimum fungicidal concentrations (MFCs) of coriander seed essential oil against *Candida spp*. range from 31.2 to 62.5 µg/ml (Begnami et al., 2010; Bhat et al., 2014; Saeed and Tariq, 2007).

Essential oil and methanolic extracts of aniseeds show a strong antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, and *Proteus vulgaris*. Aqueous and methanolic extracts 50% (v/v) are tested against 4 pathogenic bacteria (*Staphylococcus aureus, Streptococcus pyogenes, Escherchia coli, and Klebsiella pneumoniae*). Results show that they exhibit a good antibacterial activity against all of the tested bacteria, the aqueous extract shows the highest effectiveness. Likewise, a strong antimycotic activity is exhibited by the fluid extracts of aniseed (MIC between 17 and 20%) against several *Candida* strains; the largest inhibition zone is detected in *C. albicans* (Akhtar et al., 2008; Al-Bayati, 2008; Yazdani et al., 2009).

Antibacterial activity of dill seed extracts is assessed using agar diffusion assay, MIC and viable cell count studies (Table 4). Essential oil and acetone seed extracts exhibit a good antibacterial activity against four Gram-positive bacteria and four Gram-negative bacteria, this activity can be attributed to the presence of furanocoumarin (Delaquis et al., 2002; Rifat-uz-zaman et al., 2006; Stavri and Gibbons, 2005).

Hot and cold water extracts from parsley leaves possess antibacterial activity against *P. aeruginosa, S. aureus* and *S. pyogenes* isolated from patient with burn infection. MICs of parsley seeds and leaves essential oils are 8 and 0.25% against *S. aureus*, 4 and 0.12% against *V. cholera*, 16 and 0.5% against *Y. enterocolitica* and 32 and 1% against the *S. enterica* and *E. coli*, respectively. Methanol extracts of parsley leaves demonstrate antimicrobial activity on *B. subtilis, P. aeruginosa, S. epidermidis, S. aureus* and *S. cerevisiae in vitro*; coumarins are reported to be responsible components for this property. Parsley extracts possess also a great antifungal activity, MIC of essential oil is 4 µl/ml against *A. parasiticus* (Fatemeh et al., 2010; Shariatifar et al., 2014). However, recent studies highlighted the fungicidal and insecticidal effects of essential oils of several Apiaceae species (Benelli et al., 2013; Meepagala et al., 2005).

6. Industrial applications

Various products and byproducts derived from Apiaceae family can be considered as easily accessible, cheap and e*nvironmentally friendly* raw materials for several industrial and commercial preparations ranging from their uses in the cosmetic and pharmaceutical industries, to their uses as food additives and other industrial applications. It has been reported that enrichment of food formulations with flours from Apiaceae seeds can improve their nutritional values, physical and chemical properties as well as their biological activities. Essential oil from caraway seeds (0.05–0.15%) can be used as natural preservative in foodstuffs by inhibiting the rate of oxidation products formation and the growth of fungi during 60 days storage of cake (Darougheh et al., 2014). Also, adding 5% of cumin powders to cookies flour can enhance their texture, taste and their overall acceptability, it improves their antioxidant properties and increase the TPC value 40% than the control (Abdel-Shafi Abdel-Samie et al., 2010). Bread is one of the basic foods in many countries, studies show that white bread formulated with 5–7% of fennel seed powder can make it healthier by increasing TPC value, antioxidant activity and consumer acceptability (Das et al., 2013). Moreover, 0.05% of fennel essence can be used as natural preservative of baguette bread instead of dangerous chemical preservative while maintaining the same texture, color and sensory properties of the bread (Salehi et al., 2015). Coriander leaves powders can be also supplemented to wheat bread, the optimum concentration that offered the better acceptability is between 5 and 7% (Das et al., 2012). Essential oil from coriander seeds can be used to increase antioxidant and antifungal activities as well as organoleptic properties of foodstuffs rich in lipids (Darughe et al., 2012). Pies enriched with aniseeds show superior sensory quality associated with improvement of protein, minerals, fiber and fat content and better antioxidant and antimicrobial properties (Hussein et al., 2014). Likewise, incorporation of dehydrated dill leaves in Indian paratha enhances fiber, chlorophyll and carotenoid content and the overall quality characteristics (Sudha et al., 2015). Similar results are obtained in the case of fortified pasta with parsley leaves, the final product showed higher phenolic and antioxidant potential (Sęczyk et al., 2015).

Apiaceae family members can be identified as industrial crops for essential oils production and as potent renewable sources for commercially important fine chemicals isolation including aldehydes, aromatic compounds, saturated and unsaturated hydrocarbons, monoterpenes and sesquiterpenes. Hydrocarbons and aldehydes comprise the main groups of these chemicals in Apiaceae seed oils. Currently, volatile hydrocarbons are used as propellants in aerosol sprays, due to chlorofluorocarbon's impact on the ozone layer. While the unsaturated hydrocarbons are used for sustainable chemistry applications for the production of diverse products including solvents, plasticizers, lubricants and industrial raw materials. On the other hand, aldehydes are recommended for commercial applications either as precursors for the production of oxo-alcohols (used in detergents), or as ingredients for perfumes and flavors industries (Evergetis and Haroutounian, 2014).

Oils and extracts of Apiaceae seeds are widely used in pharmaceuticals as flavoring agent in mouth-wash and as fragrance component in toothpastes, soaps, lotions and perfumes and candies. In fact, most of perfumery industries and aromatherapies are highly dependent on the supply of oils from anethum seeds (Jana and Shekhawat, 2010). Coriander oils are also used in cosmetic emulsions, their addition showed helpful effects in cellulites, relieving of facial neuralgia and in fighting of fungal effects. They are useful in arthritis, broken capillaries, dandruff, eczema, muscular aches and pains, rheumatism, spasms, stiffness and sweaty feet (Athar and Nasir, 2005). Enrichment of water-in-oil emulsions based cream with ethanolic extract of fennel *seeds* resulted in improvement of moisture content on human skin as it reduced *trans*-epithelial water. Skin mechanical properties were also improved, that is, diminish levels of roughness, and wrinkles of photo-aged skin (Jadoon et al., 2015). Moreover, it has been demonstrated that essential oils and phytochemicals isolated from Apiaceae family are a potential alternative of conventional synthetic insecticides. They can be used in different ways to control a wild varieties of pests owing to their neurotoxic activity including hyperactivity, seizures, and tremors followed by paralysis (Ebadollahi, 2013).

Recently, the potential uses of residual cakes from coriander seeds extrusion through single-screw have been investigated for agro-materials production. A thermo-pressing technique was performed for fiberboards manufacturing from these cakes. Thus, renewable and biodegradable fiberboards with good mechanical and thickness swelling properties that can be used as boards for interior layouts, including furniture (based on the French standard NF EN 312) were obtained (Uitterhaegen et al., 2016).

7. Conclusion

This review summarizes the current statues of research studies related to the phytochemical analysis of some plants belonging to the Apiaceae family. It suggests that Apiaceae member's extracts represent a good source of natural bioactive compounds which could be valuable for pharmaceutical, food and cosmetic uses. Moreover, chemical constituents as well as antioxidant and antimicrobial efficacy shown by

essential oils and crude extracts from these plants provide an experimental and scientific proofs for their various traditional uses as homemade remedies and justify their further exploration for the development of novel effective eco-friendly industrial applications. Nevertheless, the utilization of extrusion technique appears as a new approach for extraction of eco-friendly chemicals from Apiaceae species. It is a good alternative for sequential extraction of several compounds (vegetable and essential oils), but also for valorization of residual meals for agromaterial and foodstuff production.

Acknowledgements

Bouchra SAYED AHMAD obtained a dual doctorate thesis grant from Lebanese University and National Polytechnic Institute of Toulouse.

References

Aćimović, M., Kostadinović, L., 2015. Apiaceae seeds as functional food. J. Agric. 60, 237–246.
Abdel-Shafi Abdel-Samie, M., Jingjing, W., Weining, H., Okkyung, K.C., 2010. Effects of cumin and ginger as antioxidants on dough mixing properties and cookie quality. Cereal Chem. 87, 454–460.
Agrahari, P., Singh, D.K., Singh, K., 2014. A review on the pharmacological aspects of *Carum carvi*. J. Biol. Earth Sci. 4.
Akhtar, A., Deshmukh, A.A., Bhonsle, A.V., Kshirsagar, P.M., Kolekar, M., 2008. In vitro Antibacterial activity of Pimpinella anisum fruit extracts against so pathogenic bacteria. Vet World 1, 272–274.
Al-Bayati, F.A., 2008. Synergistic antibacterial activity between *Thymus vulgaris* and *Pimpinella anisum* essential oils and methanol extracts. J. Ethnopharmacol. 116, 403–406. http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2007.12.003.
Ambriz-Perez, D.L., Leyva-Lopez, N., Gutierrez-Grijalva, E.P., Heredia, J.B., 2016. Phenolic compounds: natural alternative in inflammation treatment. A Review. Cogent Food Agric. 2. http://dx.doi.org/10.1080/23311932.2015.1131412.
Amri, O., Elguiche, R., Tahrouch, S., Zekhnini, A., Hatimi, A., 2015. Research Article Antifungal and antioxidant activities of some aromatic and medicinal plants from the southwest of Morocco. J. Chem. Pharm. Res. 7, 672–678.
Aprotosoaie, A.C., Hăncianu, M., Poiată, A., Tuchiluş, C., Spac, A., Cioană, O., Gille, E., Stănescu, U., 2008. In vitro antimicrobial activity and chemical composition of the essential oil of *Foeniculum vulgare* Mill. Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat. Iasi 112, 832–836.
Arslan, N., Gurbuz, B., Sarihan, E., Bayrak, A., Gumuscu, A., 2004. Variation in essential oil content and composition in turkish anise (*Pimpinella anisum* L.) population. Turk. J. Agric. For. 28, 173–177.
Asfaw, N., Abegaz, B.M., 1998. The essential oils of *Coriandrum sativum* L. grown in Ethiopia. SINET Ethiop. J. Sci. 21, 279–285. http://dx.doi.org/10.4314/sinet.v21i2.18125.
Athar, M., Nasir, S.M., 2005. Taxonomic perspective of plant species yielding vegetable oils used in cosmetics and skin care products. African J. Biotechnol. 4, 36–44.
Badgujar, S.B., Patel, V.V., Bandivdekar, A.H., 2014. Foeniculum vulgare Mill: a review of its botany, phytochemistry, pharmacology, contemporary application, and toxicology. BioMed Res. Int. 1–33. http://dx.doi.org/10.1155/2014/842674.
Bahramikia, S., Yazdanparast, R., Yazdanparast, R., Biochem Biophys, I., 2008. Antioxidant and free radical scavenging activities of different fractions of *Anethum graveolens* leaves using in vitro models. Pharmacologyonline 2, 219–233.
Barros, L., Carvalho, A.M., Ferreira, I.C.F.R., 2010. The nutritional composition of fennel (*Foeniculum vulgare*): Shoots, leaves, stems and inflorescences. LWT − Food Sci. Technol. 43, 814–818. http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.010.
Begnami, A.F., Duarte, M.C.T., Furletti, V., Rehder, V.L.G., 2010. Antimicrobial potential of *Coriandrum sativum* L. against different Candida species in vitro. Food Chem. 118, 74–77. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.089.
Benelli, G., Flamini, G., Fiore, G., Cioni, P.L., Conti, B., 2013. Larvicidal and repellent activity of the essential oil of *Coriandrum sativum* L (Apiaceae) fruits against the filariasis vector Aedes albopictus Skuse (Diptera: culicidae). Parasitol. Res. 112, 1155–1161. http://dx.doi.org/10.1007/s00436-012-3246-6.
Berenbaum, M.R., 1990. Evolution of specialization in insect-Umbellifer associations. Annu. Rev. Entomol. 35, 319–343. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.en.35.010190.001535.
Bettaieb, I., Bourgou, S., Wannes, W.A., Hamrouni, I., Limam, F., Marzouk, B., 2010. Essential oils phenolics, and antioxidant activities of different parts of cumin (Cuminum cyminum L). J. Agric. Food Chem. 58, 10410–10418. http://dx.doi.org/10.1021/jf102248j.
Bhat, S., Kaushal, P., Kaur, M., Sharma, H.K., 2014. Coriander (*Coriandrum sativum L.*): Processing, nutritional and functional aspects. Afr. J. Plant Sci. 8, 25–33. http://dx.doi.org/10.5897/AJPS2013.1118.
Bhuiyan, M.N.I., Begum, J., Sultana, M., 2009. Chemical composition of leaf and seed essential oil of *Coriandrum sativum* L. from Bangladesh. Bangladesh J. Pharmacol. 4, 150–153. http://dx.doi.org/10.3329/bjp.v4i2.2800.
Canter, P.H., Thomas, H., Ernst, E., 2005. Bringing medicinal plants into cultivation: opportunities and challenges for biotechnology. Trends Biotechnol. 23, 180–185. http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.002.
Caputi, L., Aprea, E., 2011. Use of terpenoids as natural flavouring compounds in food industry. Recent Pat. Food. Nutr. Agric. 3, 9–16.
Christensen, L., Brandt, K., 2006. Bioactive polyacetylenes in food plants of the Apiaceae family: occurrence, bioactivity and analysis. J. Pharm. Biomed.
Christova-Bagdassarian, V., Samvel Bagdassarian, K., Atanassova, M., 2013. Phenolic compounds and antioxidant capacity in bulgarian plans (dry seeds). Int. J. Adv. Res. 1, 186–197.
Christova-bagdassarian, V., Christova-bagdassarian, V.L., Bagdassarian, K.S., Stefanova, M., Ahmad, M.A., 2014. Comparative analysis total phenolic and total flavonoid contents rutin, tannins and antioxidant capacity in Apiaceae and Lamiaceae families Tannins and Antioxidant Capacity in Apiaceae and Lamiaceae families. Indian J. Hortic. 4, 131–140.
Clara Aprotosoaie, A., Şpac, A., Hăncianu, M., Miron, A., Floria Tănăsescu, V., Dorneanu, V., Stănescu, U., 2010. The chemical profile of essential oils obtained from fennel fruits (*Foeniculum vulgare mill.*). Farmacia 58, 46–53.
Comelli, L.F., Pignatelli, M.G., Varrassi, G., Tesselli, L., Pession, F., Vignotto, F., 1980. Chemical rhizotomy using phenol in the treatment of perineal pain of neoplastic origin. Minerva Anestesiol. 46, 1131–1136.
Díaz-Maroto, M.C., Díaz-Maroto Hidalgo, I.J., Sánchez-Palomo, E., Pérez-Coello, M.S., 2005. Volatile components and key odorants of fennel (*Foeniculum vulgare* mill.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil extracts obtained by simultaneous distillation-Extraction and supercritical fluid extraction. J. Agric. Food Chem. 53, 5385–5389. http://dx.doi.org/10.1021/jf050340+.
Díaz-Maroto, M.C., Pérez-Coello, M.S., Esteban, J., Sanz, J., 2006. Comparison of the volatile composition of wild fennel samples (*Foeniculum vulgare* mill.) from central Spain. J. Agric. Food Chem. 54, 6814–6818. http://dx.doi.org/10.1021/jf0609532.
Damasius, J., Skemaite, M., Kirkilaite, G., Vinauskiene, R., Venskutonis, P.R., 2007. Antioxidant and antimicrobial properties of caraway (*Carum carvi* L.) and cumin (*Cuminum cyminum* L.) extracts. Vet. Ir Zootech. 40.
Darougheh, F., Barzegar, M., Ali Sahari, M., 2014. Antioxidant and anti-fungal effect of caraway (*Carum carvi* L.) essential oil in real food system. Curr. Nutr. Food Sci. 10, 70–76.
Darughe, F., Barzegar, M., Sahari, M.A., 2012. Antioxidant and antifungal activity of Coriander (*Coriandrum sativum* L.) essential oil in cake. Int. Food Res. J. 19, 1253–1260.
Das, L., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R., 2012. Supplementation of common white bread by coriander leaf powder. Food Sci. Biotechnol. 21, 425–433. http://dx.doi.org/10.1007/s10068-012-0054-9.
Das, L., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R., 2013. Herbal fortification of common bread by fennel seeds. Food Technol. Biotechnol. 51, 434–440.
Delaquis, P.J., Stanich, K., Girard, B., Mazza, G., 2002. Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. Int. J. Food Microbiol. 74, 101–109. http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605(01)00734-6.
Derakhshan, S., Sattari, M., Bigdeli, M., 2008. Effect of subinhibitory concentrations of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seed essential oil and alcoholic extract on the morphology, capsule expression and urease activity of Klebsiella pneumoniae. Int. J. Antimicrob. Agents 32, 432–436. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2008.05.009.
Duško, B.L., Čomić, L., Solujić-Sukdolak, S., 2006. Antibacterial activity of some plants from family apiaceae in relation to selected phytopathogenic bacteria. Kragujev. J. Sci. 28, 65–72.
Działo, M., Mierziak, J., Korzun, U., Preisner, M., Szopa, J., Kulma, A., 2016. The potential of plant phenolics in prevention and therapy of skin disorders. Int. J. Mol. Sci. 17, 160. http://dx.doi.org/10.3390/ijms17020160.
Ebadollahi, A., 2013. Plant essential oils from apiaceae family as alternatives to conventional insecticides. Ecol. Balk. 5, 149–172.
El-Ghorab, A.H., Nauman, M., Anjum, F.M., Hussain, S., Nadeem, M., 2010. A comparative study on chemical composition and antioxidant activity of ginger (*Zingiber officinale*) and cumin (*Cuminum cyminum*). J. Agric. Food Chem. 58, 8231–8237. http://dx.doi.org/10.1021/jf101202x.
Evergetis, E., Haroutounian, S.A., 2014. Exploitation of apiaceae family plants as valuable renewable source of essential oils containing crops for the production of fine chemicals. Ind. Crops Prod. 54, 70–77. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.009.
Fang, R., Jiang, C.H., Wang, X.Y., Zhang, H.M., Liu, Z.L., Zhou, L., Du, S.S., Deng, Z.W., 2010. Insecticidal activity of essential oil of *Carum carvi* fruits from China and its main components against two grain storage insects. Molecules 15, 9391–9402. http://dx.doi.org/10.3390/molecules15129391.
Farrer, F., 2012. Sprays and lozenges for sore throats. South African Fam. Pract. 54, 120–122.
Farzaei, M.H., Abbasabadi, Z., Ardekani, M.R.S., Rahimi, R., Farzaei, F., 2013. Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities. J. Tradit. Chinese Med. 33, 815–826. http://dx.doi.org/10.1016/S0254-6272(14)60018-2.
Fatemeh, N., Sassan, R., Marjan, A., 2010. Evaluation the antifungal activity and chemical composition of essential oils of Petroselinum crispum, Acimum basilicum, Anethum graveolens, Mentha viridis on Aspergillus parasiticus. J. Microb. World 3, 128–135.
Fernandes, P., Cabral, J.M.S., 2007. Phytosterols: applications and recovery methods. Bioresour. Technol. 98, 2335–2350. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.006.
Gülçın, İ., Oktay, M., Kıreçcı, E., Küfrevıoğlu, Ö.İ., 2003. Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts. Food Chem. 83, 371–382. http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00098-0.
Ghanem, M., Radwan, H., Mahdy, E., 2012. Phenolic compounds from *Foeniculum vulgare* (Subsp: piperitum)(Apiaceae) herb and evaluation of hepatoprotective antioxidant

activity. Pharmacognosy 4, 104–108.
Gulfraz, M., Mehmood, S., Minhas, N., Jabeen, N., Kausar, R., Jabeen, K., Arshad, G., 2002. Composition and antimicrobial properties of essential oil of Foeniculum vulgare. African J. Biotechnol. 7, 4364–4368.
Gupta, D., 2013. Comparative analysis of spices for their phenolic content, flavonoid content and antioxidant capacity. Am. Int. J. Res. Formal. Appl. Nat. Sci. 4, 38–42.
Hajlaoui, H., Mighri, H., Noumi, E., Snoussi, M., 2010. Chemical composition and biological activities of Tunisian *Cuminum cyminum* L. essential oil: a high effectiveness against Vibrio spp. strains. Food Chem.
Hunault, G., Desmarest, P., Du Manoir, J., 1989. *Foeniculum Vulgare* Miller: Cell Culture Regeneration, and the Production of Anethole. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 185–212. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-73617-9_11.
Hussein, A.M., Shaheen, M., Abdel-Kalek, H., Abo El-Nor, S.A.H., 2014. Production of low calorie bakery product with pleasant flavour, antioxidant and antimicrobial activities. Polish J. Food Nutr. 64, 253–265. http://dx.doi.org/10.2478/pjfns-2013-0010.
Iacobellis, N.S., Cantore, P., Lo Capasso, F., Senatore, F., 2004. Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oils. J. Agric. Food Chem. 53 (57), 91. http://dx.doi.org/10.1021/JF0487351.
Ishikawa, T., Kudo, M., Kitajima, J., 2002. Water-Soluble constituents of dill. Chem. Pharm. Bull. 50, 501–507. http://dx.doi.org/10.1248/cpb.50.501. (Tokyo).
Jadoon, S., Karim, S., Bin Asad, M.H.H., Akram, M.R., Khan, A.K., Malik, A., Chen, C., Murtaza, G., 2015. Anti-Aging potential of phytoextract loaded-Pharmaceutical creams for human skin cell longetivity. Oxid. Med. Cell. Longev. 2015. http://dx.doi.org/10.1155/2015/709628.
Jana, S., Shekhawat, G.S., 2010. *Anethum graveolens*: An Indian traditional medicinal herb and spice. Pharmacogn. Rev. 4, 179–184. http://dx.doi.org/10.4103/0973-7847.70915.
Jazani, H.N., Zartoshti, M., Shahabi, S., 2008. Antibacterial effects of Iranian *Cuminum cyminum* essential oil on burn isolates of *Pseudomonas aeruginosa*. Int. J. Pharmacol. 4, 157–159.
Jia, X.-L., Wang, G.-L., Xiong, F., Yu, X.-R., Xu, Z.-S., Wang, F., Xiong, A.-S., 2015. De novo assembly, transcriptome characterization, lignin accumulation, and anatomic characteristics: novel insights into lignin biosynthesis during celery leaf development. Sci. Rep. 5, 8259. http://dx.doi.org/10.1038/srep08259.
Joglekar, M., Mandal, M., Paralakoti Somaiah, M.P., Murthy, S., 2012. Comparative analysis of antioxidant and antibacterial properties of Aegle marmelos, *Coriandrum sativum* and *Trigonella foenum graecum*. Acta Biol Indica 1, 105–108.
Johri, R.K., 2011. *Cuminum cyminum* and *Carum carvi*: An update. Pharmacogn. Rev. 5, 63–72. http://dx.doi.org/10.4103/0973-7847.79101.
Kim, I.S., Yang, M.R., Lee, O.H., Kang, S.N., 2011. Antioxidant activities of hot water extracts from various spices. Int. J. Mol. Sci. 12, 4120–4131. http://dx.doi.org/10.3390/ijms12064120.
Koppula, S., Choi, D.K., 2011. *Cuminum cyminum* extract attenuates scopolamine-induced memory loss and stress-induced urinary biochemical changes in rats: a noninvasive biochemical approach. Pharm. Biol. 49, 702–708. http://dx.doi.org/10.3109/13880209.2010.541923.
Kwon, Y.S., Choi, W.G., Kim, W.J., cKim, W.K., Kim, M.J., Kang, W.H., Kim, C.M., 2002. Antimicrobial constituents of *Foeniculum vulgare*. Arch. Pharm. Res. 25, 154–157. http://dx.doi.org/10.1007/BF02976556.
López, M.G., Sánchez-Mendoza, I.R., Ochoa-Alejo, N., 1999. Compartive study of volatile components and fatty acids of plants and in vitro cultures of parsley (*Petroselinum crispum* (Mill) nym ex hill). J. Agric. Food Chem. 47, 3292–3296. http://dx.doi.org/10.1021/JF981159M.
Laribi, B., Bettaieb, I., Kouki, K., Sahli, A., Mougou, A., Marzouk, B., 2009. Water deficit effects on caraway (*Carum carvi* L.) growth, essential oil and fatty acid composition. Ind. Crops Prod. 30, 372–379. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.07.005.
Li, X.-M., Tian, S.-L., Pang, Z.-C., Shi, J.-Y., Feng, Z.-S., Zhang, Y.-M., 2009. Extraction of *Cuminum cyminum* essential oil by combination technology of organic solvent with low boiling point and steam distillation. Food Chem. 115, 1114–1119. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.091.
Möhle, B., Heller, W., Wellmann, E., 1985. UV-Induced biosynthesis of quercetin 3-O-(-D-glucuronide in dill cell cultures. Phytochemistry 24, 465–467. http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9422(00)80748-7.
Mahendra, P., Bisht, S., 2011. *Coriandrum sativum*: a daily use spice with great medicinal effect. Pharmacogn. J. 3, 84–88. http://dx.doi.org/10.5530/pj.2011.21.16.
Meepagala, K.M., Sturtz, G., Wedge, D.E., Schrader, K.K., Duke, S.O., 2005. Phytotoxic and antifungal compounds from two apiaceae species, *Lomatium californicum* and *Ligusticum hultenii*, rich sources of Z-ligustilide and apiol, respectively. J. Chem. Ecol. 31, 1567–1578. http://dx.doi.org/10.1007/s10886-005-5798-8.
Mimica-Dukić, N., Kujundžić, S., Soković, M., Couladis, M., 2003. Essential oil composition and antifungal activity of *Foeniculum vulgare* Mill. obtained by different distillation conditions. Phyther. Res. 17, 368–371. http://dx.doi.org/10.1002/ptr.1159.
Mohsenzadeh, M., 2007. Evaluation of antibacterial activity of selected Iranian essential oils against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in nutrient broth medium. Pak. J. Biol. Sci. 10, 3693–3697.
Nagy, M., Tofană, M., Socaci, S.A., Pop, A.V., Borş, M.D., Fărcaş, A., Moldovan, O., 2014. Total phenolic, flavonoids and antioxidant capacity of some medicinal and aromatic plants. Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca. Food Sci. Technol. 71, 209–210. http://dx.doi.org/10.15835/buasvmcn-fst:10639.
Najda, A., Dyduch, J., Brzozowski, N., 2008. Flavonoid content and antioxidant activity of caraway roots (*Carum Carvi* L.). Veg. Crop. Res. Bull. 68, 127–133. http://dx.doi.org/10.2478/v10032-008-0011-6.
Neffati, M., Marzouk, B., 2008. Changes in essential oil and fatty acid composition in coriander (*Coriandrum sativum* L.) leaves under saline conditions. Ind. Crops Prod. 28, 137–142. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.02.005.
Nguyen, Q.H., Talou, T., Cerny, M., Evon, P., Merah, O., 2015. Oil and fatty acid accumulation during coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit ripening under organic cultivation. Crop J.
Nickavar, B., Farideh, A., Abolhasani, A.-S., 2009. Screening of antioxidant properties of seven Umbelliferae fruits from Iran. Pak. J. Pharm. Sci. 22, 30–35.
Nostro, A., Cellini, L., Bartolomeo, S., Di, Campli, Di, E., Grande, R., Cannatelli, M.A., Marzio, L., Alonzo, V., 2005. Antibacterial effect of plant extracts against *Helicobacter pylori*. Phyther. Res. 19, 198–202. http://dx.doi.org/10.1002/ptr.1640.
Oktay, M., Gülçin, İ., Küfrevioğlu, Ö.İ., 2003. Determination of in vitro antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extracts. LWT − Food Sci. Technol. 36, 263–271. http://dx.doi.org/10.1016/S0023-6438(02)00226-8.
Orav, A., Raal, A., Arak, Elma., 2008. Essential oil composition of *Pimpinella anisum* L. fruits from various European countries. Nat. Prod. Res. 22, 227–232. http://dx.doi.org/10.1080/14786410701424667.
Pavlova, T., Stepanichev, M., Gulyaeva, N., Alavi, H., Hassanzadeh, G.R., Bayat, M., Jafarian, M., Kazemi, H., Gorji, A., 2006. Pentylenetetrazole kindling induces neuronal cyclin B1 expression in rat hippocampus. Neurosci. Lett. 392, 154–158. http://dx.doi.org/10.1016/j.neulet.2005.09.021.
Pirbalouti, A.G., Setayesh, M., Siahpoosh, A., Mashayekhi, H., 2013. Antioxidant activity, total phenolic and flavonoids contents of three herbs used as condiments and additives in pickles products. Herba Pol. 59, 51–62. http://dx.doi.org/10.2478/hepo-2013-0016.
Rădulescu, V., Popescu, M.L., Ilieş, D.-C., 2010. Chemical composition of the volatile oil from different plant parts of *Anethum graveolens* L. (Umbelliferae) cultivated in Romania. Framacia 58, 594–599.
Rahiman, S., Tantry, B., Kumar, A., 2012. Variation of antioxidant activity and phenolic content of some common home remedies with storage time. African J. Tradit. Complement. Altern. Med. 10, 124–127. http://dx.doi.org/10.4314/ajtcam.v10i1.16.
Rahimi, R., Ardekani, M.R.S., 2013. Medicinal properties of *Foeniculum vulgare* Mill. in traditional Iranian medicine and modern phytotherapy. Chin. J. Integr. Med. 19, 73–79.
Rahman, A.U., Choudhary, M., 2000. Antifungal activities and essential oil constituents of some spices from Pakistan. J. Chem. Soc. Pak. Third International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-3), www.reprints.net/ecsoc-3.htm, September 1–30.
Rahman, A., Islam, R., Abul Kalam Azad, M., Habibullah Dalal, M., Safiur Rahman, M., Sattar, M.A., 2015. Chemical composition, antioxidant activity and total phenolics of the seeds of *Cuminum cyminum* L. J. Charact. Dev. Nov Mater 7.
Rajamanickam, R., Kumar, R., Johnsy, G., Sabapathy, S., 2013. Sorption characteristics and some physical properties of caraway (*Carum Carvi* L.) seeds. Int. Food Res. J. 20, 1223–1227.
Rajeshwari, U., Andallu, B., 2011. Medicinal benefits of coriander (*Coriandrum sativum* L). Spatula 1, 51–58. http://dx.doi.org/10.5455/spatula.20110106123153.
Rajeshwari, C., Abirami, M., Andallu, B., 2011. In vitro and in vivo antioxidant potential of aniseeds (*Pimpinella anisum*). Asian J. Exp. Biol. 2, 80–89.
Ramadan, M., Abd-Algader, N., El-Kamali, H., Ghanem, K., Farrag, A.R., 2013. Volatile compounds and antioxidant activity of the aromatic herb *Anethum graveolens*. J. Arab Soc. Medica 8, 79–88.
Razzaghi-Abyaneh, M., Shams-Ghahfarokhi, M., Rezaee, M.-B., Jaimand, K., Alinezhad, S., Saberi, R., Yoshinari, T., 2009. Chemical composition and antiaflatoxigenic activity of *Carum carvi* L., *Thymus vulgaris* and *Citrus aurantifolia* essential oils. Food Control 20, 1018–1024. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2008.12.007.
Reiter, B., Lechner, M., Lorbeer, E., 1998. The fatty acid profiles − including petroselinic and cis-vaccenic acid − of different Umbelliferae seed oils. Lipid − Fett 100, 498–502. http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4133(199811)100:11<498:AID-LIPI498>3.0.CO;2-7.
Rifat-uz-zaman, Akhtar, M.S., Shafiq Khan, M., 2006. In vitro antibacterial screening of *Anethum graveolens* L. fruit, *Cichorium intybus* L. leaf, *Plantago ovata* L. seed husk and *Polygonum viviparum* L. root extracts against Helicobacter pylori. Int. J. Pharm 2, 653–656.
Robert, B., Dunn, O., 2005. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel Process. Technol. 86, 1071–1085. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.003.
Roby, M.H.H., Sarhan, M.A., Selim, K.A.-H., Khalel, K.I., 2013. Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* L.) and chamomile (*Matricaria chamomilla* L.). Ind. Crops Prod. 44, 437–445. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.012.
Ruberto, G., Baratta, M.T., Deans, S.G., Dorman, H.J.D., 2000. Antioxidant and antimicrobial activity of *Foeniculum vulgare* and *Crithmum maritimum* essential oils. Planta Med. 66, 687–693. http://dx.doi.org/10.1055/s-2000-9773.
Sęczyk, Ł., Świeca, M., Gawlik-Dziki, U., 2015. Changes of antioxidant potential of pasta fortified with parsley (*Petroselinum Crispum* mill.) leaves in the light of protein-phenolics interactions. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment. 14, 29–36. http://dx.doi.org/10.17306/J.AFS.2015.1.3.
Saeed, S., Tariq, P., 2007. Antimicrobial activities of *Emblica officinalis* and *Coriandrum sativum* against Gram positive bacteria and Candida albicans. Pak. J. Bot. 39, 913–917.
Saghir, M.R., Sadiq, S., Nayak, S., Tahir, M.U., 2012. Hypolipidemic effect of aqueous extract of *Carum carvi* (black Zeera) seeds in diet induced hyperlipidemic rats. Pak. J. Pharm. Sci 25, 333–337.
Said-Al Ahl, H., Sarhan, A., Abou Dahab, A.D., Abou Zeid, E.-S., Ali, M., Naguib, N., 2015. Flavonoids, essential oil and its constituents of *Anethum graveolens* L: herb affected by nitrogen and bio-Fertilizers. Agric. Biol. Sci. J. 1, 105–109.
Saleh, M.A., Clark, S., Woodard, B., 2010. Antioxidant and free radical scavenging activities of essential oils. Ethn. Dis. 20, 77–82.
Salehi Sardoei, A., Shahdadneghad, M., Arsalani, A., Sadeghi, T., 2014. The effect of

solopotasse fertilizer on yield and essential oil of cumin (*Cuminum cyminum* L.). Int. J. Adv. Biol. Biomed. Res. 2, 2529–2533.
Salehi, E.A., Fasihifar, M., Sheikholeslami, Z., 2015. Investigation on the effect of fennel essence on sensorial, textural and microbial properties of baguette Bread. J. Appl. Environ. Biol. Sci. 4, 83–87.
Satyanarayana, S., Sushruta, K., Sarma, G.S., Srinivas, N., Raju, G.V.S., 2004. Antioxidant activity of the aqueous extracts of spicy food additives—evaluation and comparison with ascorbic acid in vitro systems. J. Herb. Pharmacother. 4, 1–10. http://dx.doi.org/10.1080/J157v04n02_01.
Shahat, A., Ibrahim, A., Hendawy, S., Omer, E., Hammouda, F., Abdel-Rahman, F., Saleh, M., 2011. Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of essential oils from organically cultivated fennel cultivars. Molecules 16, 1366–1377. http://dx.doi.org/10.3390/molecules16021366.
Shahnaz, H., Hifza, a., Bushra, K., Khan, J.I., 2004. Lipid studies of *Cuminum cyminum* fixed oil. Pak. J. Bot. 36, 395–401.
Shahwar, M.K., El-Ghorab, A.H., Anjum, F.M., Butt, M.S., Hussain, S., Nadeem, M., 2012. Characterization of coriander (*Coriandrum sativum* L.) seeds and leaves: volatile and non volatile extracts. Int. J. Food Prop. 15, 736–747. http://dx.doi.org/10.1080/10942912.2010.500068.
Shariatifar, N., Karimi, F., Rezaei, M., Sayadi, M., Mohammadpourfard, I., Malekabad, E., Jafari, H., 2014. antimicrobial activity of Parsley antimicrobial activity of essential oil of Parsley (Petroselinum Crispum) against food pathogenic bacteria. World Appl. Sci. J. 31, 1147–1150. http://dx.doi.org/10.5829/idosi.wasj.2014.31.06.1512.
Sharma, B.K., Adhvaryu, A., Perez, J.M., Erhan, S.Z., 2005. Soybean oil based greases: influence of composition on thermo-oxidative and tribochemical Behavior. J. Agric. Food Chem. 53, 2961–2968. http://dx.doi.org/10.1021/jf0486702.
Shyu, Y.-S., Lin, J.-T., Chang, Y.-T., Chiang, C.-J., Yang, D.-J., 2009. Evaluation of antioxidant ability of ethanolic extract from dill (*Anethum graveolens* L.) flower. Food Chem. 115, 515–521. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.039.
Singh, A., Singh, D.K., 2001. Molluscicidal activity of *Lawsonia inermis* and its binary and tertiary. IJEB 39 (March 3).
Singh, G., Maurya, S., de Lampasona, M.P., Catalan, C., 2006. Chemical constituents, antifungal and antioxidative potential of *Foeniculum vulgare* volatile oil and its acetone extract. Food Control 17, 745–752. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.03.010.
Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R.M., 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. Methods Enzymol. 299, 152–178.
Siti Zulaikha, R., Sharifah Norkhadijah, S.I., Praveena, S.M., 2015. Hazardous ingredients in cosmetics and personal care products and health concern: a review. Public Heal. Res. 5, 7–15.
Skrinjar, M., Mandic, A., Misan, A., Sakac, M., Saric, L., Zec, M., 2009. Effect of mint (*Mentha piperita* L.) and caraway (*Carum carvi* L.) on the growth of some toxigenic aspergillus species and aflatoxin B1 production. Zb. Matice Srp. za Prir. Nauk. 131–139. http://dx.doi.org/10.2298/ZMSPN0916131S.
Soliman, H.A., Eltablawy, N.A., Hamed, M.S., 2015. The ameliorative effect of *Petroselinum crispum* (parsley) on some diabetes complications. J. Med. Plants Stud. JMPS 3, 92–100.
Sowbhagya, H.B., 2013. Chemistry, technology, and nutraceutical functions of cumin (*Cuminum cyminum* L.): An Overview. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 53, 1–10. http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2010.500223.
Sriti, J., Wannes, W.A., Talou, T., Vilarem, G., Marzouk, B., 2011. Chemical composition and antioxidant activities of tunisian and canadian coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit. J. Essent. Oil Res. 23, 7–15. http://dx.doi.org/10.1080/10412905.2011.9700462.
Stankovic, M., Nikolic, N., Stanojevic, L., Cakic, M., 2004. The effect of hydrodistillation technique on the yield and composition of essential oil from the seed of *Petroselinum crispum* (mill.) Nym. Ex. A.W. Hill. Hem. Ind. 58, 409–412. http://dx.doi.org/10.2298/HEMIND0409409S.
Stavri, M., Gibbons, S., 2005. The antimycobacterial constituents of dill (*Anethum graveolens*). Phyther. Res. 19, 938–941. http://dx.doi.org/10.1002/ptr.1758.
Sudha, M.L., Eipson, S.W., Khanum, H., Naidu, M.M., Venkateswara Rao, G., 2015. Effect of normal/dehydrated greens on the rheological, microstructural, nutritional and quality characteristics of paratha—an Indian flat bread. J. Food Sci. Technol. 52, 840–848. http://dx.doi.org/10.1007/s13197-013-1062-3.
Taie, H., Helal, M., Helmy, W., Amer, H., 2013. Chemical composition and biological potentials of aqueous extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* L). J. Appl. Sci. Res. 9, 1759–1766.
Tang, E.L.-H., Rajarajeswaran, J., Fung, S., Kanthimathi, M., 2015. *Petroselinum crispum* has antioxidant properties, protects against DNA damage and inhibits proliferation and migration of cancer cells. J. Sci. Food Agric. 95, 2763–2771. http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.7078.
Trifunschi, S., Ardelean, D., 2012. Quantification of phenolics and flavonoids from *Petroselinum crispum* extracts. J. Med. Arad. XV 83–86.
Tuncturk, M., Özgokce, F., 2015. Chemical composition of some Apiaceae plants commonly used in herby cheese in Eastern Anatolia. Turk.J. Agric. For. 39, 55–62.
Uitterhaegen, E., Hung Nguyen, Q., Merah, O., Stevens, C., Talou, V., Rigal, T., L, Evon, P., 2016. New renewable and biodegradable fiberboards from a coriander press cake. J. Renew. Mater. 4, 225–238. http://dx.doi.org/10.7569/JRM.2015.634120.
Wangensteen, H., Samuelsen, A.B., Malterud, K.E., 2004. Antioxidant activity in extracts from coriander. Food Chem. 88, 293–297. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.047.
Wheatley, M.J., 1992. Use of Tannins in Adhesive Applications: Industrial Problems and Potentials, In: Plant Polyphenols. Springer, US, Boston, MA, pp. 1005–1011. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-3476-1_61.
Yazdani, D., Rezazadeh, S., Amin, G., Zainal Abidin, M.A., Shahnani, S., 2009. Antifungal activity of dried extracts of anise (*Pimpinella anisum* L.) and star anise (*Illicium verum* Hook. f.) against dermatophyte and saprophyte fungi. J. Med. Plants 8, 24–29.
Zheljazkov, V.D., Shiwakoti, S., 2015. Yield, Composition, and antioxidant capacity of ground cumin seed oil fractions obtained at different time points during the hydrodistillation. HortScience 50, 1213–1217.

Industrial Crops & Products 111 (2018) 92–98

Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops & Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Research paper

Fennel oil and by-products seed characterization and their potential applications

Bouchra Sayed Ahmad[a,b], Thierry Talou[a], Zeinab Saad[b], Akram Hijazi[b], Muriel Cerny[a], Hussein Kanaan[c,d], Ali Chokr[c], Othmane Merah[a,*]

[a] Université Fédérale de Toulouse Midi-Pyrénées, INP-ENSIACET, Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRA, INPT, Toulouse, France
[b] Doctoral School of Science and Technology, Research Platform for Environmental Science (PRASE), Lebanese University, Lebanon
[c] Laboratory of Microbiology, Department of Biology, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Beirut, Lebanon
[d] International Center for Infectiology Research-INSERM U1111-ENS Lyon-CNRS UMR5308-Lyon, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Fennel seeds
Bio-refining concept
Residual by-products
Moisturizing cream
Antioxidant activity

ABSTRACT

The implementation of renewable resources in the industrial production processes appears to be the most effective way to achieve sustainable development. However, in order to tackle the key issues of shifting to renewable resources, a full exploitation of biomass resources and efficient utilization of complex organic macromolecules and also other chemical constituents such as antioxidants in bio-refinery system will be crucial. In this regard, fennel (*Foeniculum vulgare*) seeds could be a promising bio-resource with significant interest as a rich source of both vegetable oil (VO) and essential oil (EO), in addition to rare phytochemicals. Thus, in the present paper, a trans-disciplinary assessment of a new bio-refinery process from fennel seeds was established: the development of an integrated valorization of fennel seeds, allowing the extraction of VO and EO and their exploitation in cosmetic applications as well as the valorization of residual by-products as a source of biologically active compounds, these processes constituted the basis of this bio-refinery concept. Laboratory obtained results and pilot-scale levels with fennel seeds reported extraction of high yield of both VO and EO (19.8% and 1.8%, respectively) with significant amounts of valuable components, petroselinic acid and trans-anethole (74.8% and 70.7%, respectively). Further, the valorization of these oils as functional ingredients in moisturizing cream formulas showed a positive impact on the overall emulsions structure and quality. Next to this, fennel oilseeds by-products exhibited a remarkable antioxidant potential with high phenols and flavonoids contents and exhibited good antimicrobial properties depending on the extract type. These promising findings are of great economic interest as they can lead to a wild range of novel, bio-based industrial applications from fennel seeds.

1. Introduction

Bio-refinery concept can be defined as the biomass conversion processes. It includes several conversion methods (biochemical, microbial, chemical and thermochemical) seeking for optimal use of biomass. Thus, added value chemicals, co-products and residues are obtained through strategic involvement of the chemical industry in the supply of final products to different domains such as petrochemical, pharmaceutical, building, cosmetic and others (Venskutonis and Jonušaitė, 2016). Before this step, biomass and their byproducts could be evaluated for these purposes.

Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) is a commercially important Apiaceae species from the Mediterranean area and central of Europe and is among the most widespread medicinal plant worldwide, being extensively grown in arid and semi-arid regions as one of the oldest spice plants (Barros et al., 2010). It is recommended traditionally for gastrointestinal and neurological disorder, kidney stones, vomiting and diarrhea, it has also antispasmodic, antiseptic, carminative and anti-ulcer properties (Ghanem et al., 2012). Recently much attention has been focused on fennel due to the nutritional and health protective value of their seeds that are rich in vegetable and volatile oils (Matthäus and Musazcan Özcan, 2015). Fennel seeds are considered also as source of many health beneficial compounds including minerals, vitamins, and others which explain their applications for pharmaceutical, cosmetic, perfumery and food industries (Nassar et al., 2010).

In 2014, the European Commission authorised the use of coriander oilseed as a novel food ingredient under 'Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council', this is due to its richness in the uncommon monounsaturated fatty acid, the petroselinic acid (C18:1n12). This fatty acid is a positional isomer of oleic acid used as

* Corresponding author.
E-mail address: othmane.merah@iut-tlse3.fr (O. Merah).

http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.008
Received 8 June 2017; Received in revised form 27 September 2017; Accepted 7 October 2017
Available online 12 October 2017
0926-6690/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

valuable raw material to the synthesis of a series of bio-based compounds that could be of particular interest to chemical industries (Nguyen et al., 2015). In this context, fennel oilseed could present an attractive competitor as the next novel food ingredient owing to the presence of petroselinic acid, which constitutes over 80% of all fatty acids.

Plant seeds can be processed into high-quality vegetable or essential oils, the remaining portion may find various profitable applications due to their phytochemicals content and antioxidant activity. These by-products can thus be seen as economically promising raw materials for future applications in industrial products for pharmaceutics or cosmetics (Fekria et al., 2012).

Various vegetable oils can be applied for the moisturizing, protection and healing of problematic skins. Besides its nutritional benefits, fennel oil has several positive effects on the skin according to its richness in mono-unsaturated fatty acids (MUFAs) and especially petroselinic acid which can resolve some skin problems, such as dryness (Oyedeji and Okeke, 2010). With the recent trend towards environmentally friendly substances and more biodegradable options and in a bio-refining approach in term of valorization of fennel EO and VO in a non-food applications, the use of fennel oilseed in moisturizing cream formulations seem to be a promising option. Actually, oilseeds are easily biodegradable and skin lipid compatible and thus, their using in cream formulas could reduce the use of synthetic oil such as paraffin oil (Srivastava and Sahai, 2013).

The potential nutritional and functional properties of agrowastes are studied previously such as polyphenols in hemp, flax and canola seed cakes (Teh et al., 2014), proteins, fibers and other nutrients in *Arachis hypogaea* seed cakes (Fekria et al., 2012) and antioxidant activity of extracts of *Guizotia abyssinica* (Wettasinghe and Shahidi, 1999) and *Rosa damascena trigintipetala* Dieck (Abdel-Hameed et al., 2012) byproducts. Regarding *F. vulgare* seeds, several quantitative estimation of protein and fiber contents and total phenols and flavonoids contents, as well as their antibacterial and radical scavenging properties have been done (Christova-bagdassarian et al., 2014; Shah et al., 2015). Nevertheless, all of these studies were limited on a single aspect of investigation including oil composition or biological activity, but none have addressed all of them together. Moreover, remaining residues after oil extraction have not gotten much interest. Therefore, a new bio-refining approach was established in this study in order to fully exploit fennel seeds for a wide range of industrial applications (Fig. 1). The aim of this paper is to evaluate the chemical composition of fennel oilseeds and their potential addition to moisturizing cream formulas, we aim also to analyze the potential usefulness of byproducts fennel seeds by assessing the total phenolic and flavonoid contents, as well as the antioxidant and antibacterial properties of their extracts.

2. Material and methods

2.1. Oil extraction and analysis

2.1.1. Essential oil extraction and analysis

Two hundred grams of sweet fennel (*Foeniculum vulgare* Mill. var. dulce) grinded seeds were immersed in 2L of distilled water contained in a 6L round-bottomed flask. Distillation was carried out using a Clevenger apparatus for 180 min after boiling. The extracted essential oils were recovered and stored in a refrigerator at 4 °C.

Essential oil samples were analyzed on a Hewlett Packard 5890 series Π Gas Chromatograph coupled with a 5970 mass spectrometer and equipped with fused-silica capillary columns HP-5 MS (0.25 µm × 0.25 mm × 30 m) and Carbowax (0.25 µm × 0.25 mm × 30 m). GC–MS parameters with a HP-5 MS column: carrier gas: helium (flow rate: 0.6 ml/min), oven temperature programming: rising from 60 °C to 220 °C at 3 °C/min and then held at 220 °C for 12 min. Injector temperature: 250 °C, ion source temperature: 280 °C. Electron ionization: 70 eV; mass spectra range: 30–300 amu and 2.77 scan/s; split ratio: 1/100; injection volume: 1 µl, pentane solution. GC–MS parameters with a carbowax column: carrier gas: helium (flow rate: 0.6 ml/min), oven temperature programming: at 70 °C for 2 min, rising to 220 °C at 5 °C/min and then held at 220 °C for 8 min. Injector temperature: 250 °C, ion source temperature: 280 °C. Electron ionization: 70 eV; mass spectra range: 30–300 amu and 2.77 scan/s; split ratio: 1/100; injection volume: 1 µl, pentane solution. Identification of individual components in the essential oils or volatile extracts was based on the comparison of their retention indices calculated with reference to a series of *n*-alkanes, with those found in the literature (Adams, 2007). Further identification was made by comparing their mass spectra with those in the mass spectra library of data process software (NBS75 K database, Wiley 7th NIST 98 EPA/NIH Mass Spectral Library, Mass finder 3/Hochmuth and FFNSC2/Mondello, 2nd Edition, 2011 Nov.), and also those found in published data. The relative percentage of each component in the essential oil was given according to the normalization results of peaks in GC chromatograms.

2.1.2. Vegetable oil extraction and fatty acid analysis

Vegetable oil was extracted using Soxhlet apparatus. A sample of 25 g of grounded seeds from fennel was extracted using cyclohexane as solvent, for 5 h. After extraction, the solvent was removed by rotary evaporator; the oil was kept at 4 °C in a dark bottle.

After Soxhlet extraction, VO was methylated and converted into Fatty Acids Methyl Esters (FAMEs). One milliliter of MTBE (methyl-*tert*-butyl-ether) was added to 20 mg of VO, then; 100 µl of this solution was transferred to an insert and 50 µl of trimethylsulfonium hydroxide (TMSH) was added, the solution was gently stirred. FAMEs were analyzed using GC/FID. The analysis was performed using a capillary

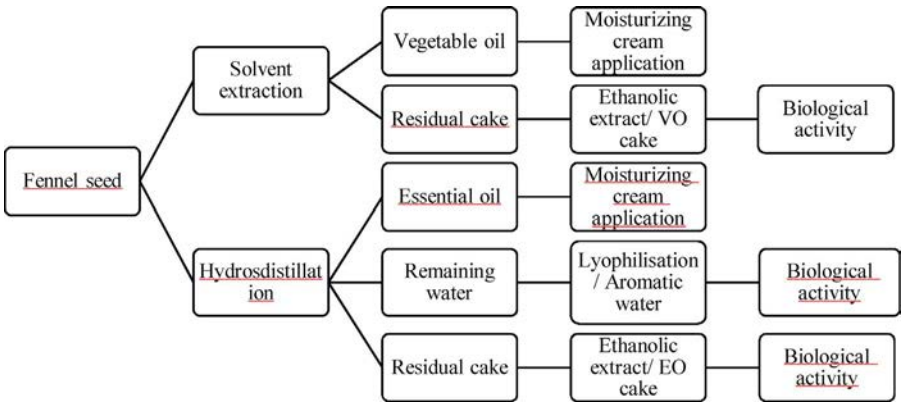


Fig. 1. Outline of bio-refining process of F. vulgare seeds applied in the present study.

Table 1
Ingredients of formulations A–C.

Phase	Ingredients (INCI name)	Content [wt.%]		
		Formulation A	Formulation B	Formulation C
Phase A (aqueous)	Aqua/water	57	57	57
	Cholorphenesin	0.2	0.2	0.2
	Carbomer	0.5	0.5	0.5
Phase B (Oil)	Cetyl alcohol	2	2	2
	Stearic acid	2	2	2
	Paraffinum liquidum	25	23.75	23.7
	Foeniculum vulgare Vegetable oil	–	1.25	1.25
	Foeniculum vulgare fruit essential oil	–	–	0.05
	Decyl oleate	7	7	7
	Ceteraeth 12	3	3	3
Phase C	Propylene gycol	0.02	0.02	0.02
Phase D	Triethanolamine	0.9	0.9	0.9
	Aqua/water	1.68	1.68	0.68
	Phenoxyethanol	0.7	0.7	0.7

column (CP-Select CB for FAME fused silica WCOT i.d., 50m × 0.25 mm; film thickness, 0.25 μm). The run was under an optimized temperature program as follows: initial column temperature was 185 °C for 40 min and was programmed to increase at a rate of 15 °C/min up to a final temperature of 250 °C, and held for 10.68 min. The injector and detector temperatures were 250 °C for both. Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1.2 ml min^{-1} with a split ratio of 1:100.

2.1.3. Formulation of water in oil moisturizing creams

The formulations comprise oil phase, aqueous phase and other components (Table 1). Emulsions were prepared following the typical procedures used for preparing water in oil (W/O) emulsions, i.e. the oil phase was heated up to 75 °C in a glass beaker. The aqueous phase was added to the oil phase followed by homogenization with F25 Ultra-turrax at 13,000 rpm for 15 min. The sample was allowed to cool down to room temperature under moderate stirring at 150 rpm, and then stored at room temperature.

2.1.3.1. Rheological measurement. Steady-flow, thixotropy and viscoelastic properties were measured with a cone-and-plate geometry on a Modular compact Rheometer (MCR 302, Anton Paar, Austria, Europe). The cone diameter was 25 mm. Oscillatory stress sweep tests were always performed at a frequency of 1 Hz in order to know the linear viscoelasticity range. The shear rates were from 1 to 100 s^{-1} in steady-flow and thixotropy property measurements, rheology curves were generated by using viscosity vs. shear rate. The measuring temperature was 25 °C.

2.1.3.2. Determination of peroxide value. Weighed 4 g of sample in 250 ml flask, and added 30 ml of acetic acid and chloroform solution (3 V/2 V) and swirl it to dissolve. 0.5 ml of KI solution was added with continuous shaking and 30 ml of water ID also added. Then titrate it with 0.01N sodium thiosulfate solution with vigorous shaking until yellow is almost gone. Add 0.5 ml of 1% starch solution and continue titration with vigorous shaking to release all I_2 from chloroform layer, until blue color disappears (Sapino et al., 2005). A control test was carried out under the same conditions (V_0 of sodium thiosulfate 0.01N), formulation A was used for V_0 determination.

$PV = 10\ (V_1 - V_0)/P$ expressed as meq/kg

P: exact mass of weighted formulation (g)

V_1: volume (ml) of sodium thiosulfate 0.01N used for the test

V_0: volume (ml) of sodium thiosulfate 0.01N used for the control test

2.1.3.3. Sensory evaluation. Twenty female panelists (ages 23–30) completed a special questionnaire concerning 4 parameters. Assessors were first introduced to the general concept of the study, following a detailed explanation of the test and used sensory descriptors. Each parameter was rated on a category scale with predefined descriptive terms. Each sample was assigned a random three-digit code and presented in similar containers. The panelists received the cream samples and an analysis form, containing instructions to compare the formulations by indicating the descriptive term that better described the sensory attribute under evaluation. Each product (about 2 mg) was applied over the back of the left hand.

2.2. Biological and chemical analyses of by-products

Residual oilseed meals from VO or EO extraction were subsequently extracted by Soxhlet apparatus using ethanol as solvent; the obtained extracts in addition to the water remaining from the hydro-distillation were lyophilized.

2.2.1. Determination of total phenol content (TPC)

Total phenolic content was determined using the modified Folin-Ciolcalteu method (Slinkard and Singleton, 1977). The absorbance was read at wavelength 765 nm. All measurements were done in triplicate for each extract. The amount of total phenol was calculated as a gallic acid equivalent (GAE) from the calibration curve of gallic acid standard solutions with a concentration range between 50 and 500 mg/L. The total phenolic content was expressed as milligrams of GAE per gram of extract (mg GAE/g extract).

2.2.2. Determination of total flavonoid content (TFC)

The total flavonoid content of seed cakes and residual water was determined using the aluminium chloride assay through colorimetry (Samatha et al., 2012). The absorbance of the reaction mixture was measured at 510 nm with a UV- Visible spectrophotometer after 15 min of incubation. Distilled water was used as blank. Quantification was done based on a standard curve of rutin and expressed in mg of rutin equivalents per gram of extract (mg Ru/g extract).

2.2.3. Determination trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC)

Radical scavenging activity against stable DPPH radical was determined by a modified method of Brand-Williams et al. (1995) (Brand-Williams et al., 1995). The absorption was read at 515 nm on the UV–vis spectrophotometer. Each assay was repeated three times and measurement was carried out at room temperature in 30 min. The methanol solutions of Trolox with known concentrations ranging from 100 to 750 μmol/L were used for calibration.

2.2.4. Determination of antibacterial activity

2.2.4.1. Bacteria strains. Three Gram-positive bacteria [*Staphylococcus epidermidis* CIP 444, *S. aureus* ATCC 25923 and *Enterococcus feacalis* ATCC 29212] and two Gram-negative strains [*Escherichia coli* ATCC 35218 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853] were used in this study.

2.2.4.2. MIC and MBC assays. Minimum Inhibitory Concentrations (MIC) and Minimum Bactericidal Concentrations (MBC) were determined using a microtiter broth dilution method (Sebaaly et al., 2014).

Serial two-fold dilutions of different extracts in MHB (Mueller Hinton Broth) were prepared in a 96-well plate (200 µl Per Well) (Corning® Costar® 3598; Corning, NW 14831, USA). Wells with no extract added were used as a positive growth control. A diluted bacterial suspension was prepared from each strain and added to each well to give a final concentration of 5×10^5 Colony-Forming Units (Cfu)/ml, Confirmed by viable counts. Wells without bacterial inoculum were used as a negative growth control. The plates were incubated for 24 h at 37 °C. The contents of the wells showing no visible growth were plated on brain heart agar (BHA) and the number of colonies was counted after overnight incubation at 37 °C to determine the MBC.

The MBC was defined as the lowest concentration reducing the initial inoculum by ≥99.9%. The MIC and MBC were determined for all strains. For each strain, at least three independent determinations were done and the modal value was taken.

2.3. Statistical analysis

All experiments were performed in triplicate and the results were presented as the mean ± SD. One-way ANOVA and Tukey test by pairewise at 5% probability level were used for the analyses. The linear correlation coefficients R^2 were calculated using Microsoft Excel 2010 software.

3. Results and discussion

3.1. Essential oil yield and chemical composition

Foeniculum vulgare is widely grown in Canada, Europe, Asia and Mediterranean countries as volatile oil producing crop. Essential oil of fennel seeds was isolated from our sample with a yield of 1.84 ± 0.04% (w/w on the dry weight basis). Essential oil constituents, retention index, retention time and relative percentage of fennel seeds are summarized in Table 2. Chromatographic analysis revealed the occurrence of sixteen volatile compounds representing 99.7% of the total amount of extracted essential oil. The main volatile active compounds present in fennel essential oil were *trans*-anethole (70.7%), and fenchone followed by anisketone and *p*-anisaldehyde. Essential oil yield and quality are dependent on many factors such as genetic and environmental conditions as well as sampling (Barragan Ferrer et al., 2016; Roche et al., 2010). However, in this study, examined *F. vulgare* seeds appeared to be moderately rich in volatile oil compared to previous studies where essential oil contents have been reported to range between 0.69 and 4.6%. Regarding volatile oil ingredients, the identified compounds in this study were in line with the literature data which showed that the main component of sweet fennel is *trans*-anethole (up to 80%) while the fenchone does not exceed 7.5% (Hammouda et al., 2014; Rahimi and Ardekani, 2013). Results obtained in these previous studies have been achieved on different culture conditions but also with genetic backgrounds different from the cultivar studied in our work. Thereby, we may suggest, according to all these studies that trans-anethole and fenchone are a significant marker of essential oil compounds of fennel seeds since they have been identified in all of these studies whatever are the seeds origins, cultivars or the methods of extraction.

Table 2
Essential oil and Fatty acid composition of *F. vulgare* seeds.

No.	Volatile Compounds	RI	RT	%
	Monoterpene Hydrocarbons			
1	α-Pinene	933	6.87	**0.20**
2	Sabinene	973	8.15	**0.05**
3	β-Pinene	977	8.27	**0.63**
4	β-Myrcene	991	8.73	**0.63**
5	*p*-Cymene	1024	10.01	**1.07**
6	D-Limonene	1028	10.16	**3.28**
8	γ-Terpinene	1058	11.36	**0.34**
	Oxygenated monoterpenes			
9	Fenchone	1088	12.59	**5.72**
10	Camphor	1144	14.97	**0.13**
12	Cuminic aldehyde	1239	19.17	**2.89**
13	Carvone	1244	19.36	**2.66**
	Phenylpropanoids			
11	Estragol	1158	17.37	**3.65**
15	Trans-anethole	1291	21.43	**70.72**
	Others			
7	Eucalyptol	1031	10.27	**0.03**
14	p-Anisaldehyde	1254	19.81	**3.79**
16	Anisketone	1379	25.23	**4.07**
	Monoterpene Hydrocarbons		6.20	
	Oxygenated monoterpenes		11.40	
	Phenylpropanoids		74.37	
	Others		7.89	
	Fatty Acid		**%**	
1	Palmitic acid (C16:0)		**5.34**	
2	Stearic acid (C18:0)		**1.17**	
3	Petroselinic acid (C18:1n12)		**74.80**	
4	Oleic acid (C18:1n9)		**4.74**	
5	C18:1nc		**0.46**	
6	Linoleic acid (C18:2n6)		**12.74**	
7	Arachidic acid (C20:0)		**0.34**	
8	Linolenic acid (C18:3n3)		**0.37**	
	SFA		6.85	
	MUFA		80.00	
	PUFA		13.11	
	PUFA/SFA		1.91	

RI: Retention index relative to standard mixture of *n*-alkanes.
RT: Retention time (min).
SFA: Saturated Fatty Acids.
MUFA: Mono-unsaturated Fatty Acids.
PUFSA: Poly-unsaturated Fatty Acids.
Bold value signifies the part of each component from a total of 100%.

3.2. Vegetable oil content and fatty acid composition

Vegetable oil content in our fennel seeds was obtained 19.80 ± 0.5% (w/w on the dry weight basis). The results of fatty acid composition expressed as the mean percentage value of each fatty acid with respect to the total amount of fatty acids are shown in Table 2. Results showed that fennel vegetable oil was mainly a source of petroselinic acid followed by linoleic acid, whereas the levels of other compounds were present with lower concentrations (Table 2). Polyunsaturated fatty acids/saturated fatty acids (PUFA/SFA) index express the relationship between saturated and polyunsaturated fatty acids content in vegetable oils. It is considered as important parameter for determination of oil nutrition value, PUFA/SFA index higher than 1 reveals an oil with high nutritional value (Lawton et al., 2000). The result of our investigation showed a PUFA/SFA index higher than 1, thus fennel oil can be considered as oil with high nutritional value.

Our overall results regarding oil content and composition are within the range of prior studies where oil content ranged from 12.2 to 22.8% and the amount of petroselinic acid up was to 80% (Ali et al., 2016; Matthäus and Musazcan Özcan, 2015). However, many studies emphasized the effect of genetic characteristics and agronomic traits on vegetable oil yield and composition (Beyer et al., 2015; Hemingway et al., 2015). On the other hand, our results prove also that fennel seed oil is no less important than coriander seed oil in terms of yield and

Table 3
Relative storage modulus, loss tangent and peroxide values of formulations A–C.

	G'- End point of the linear viscoelastic region [Pa]	Tan δ	Peroxide values (meq/kg)
Formulation A	$1445.1^{a} \pm 15.1$	$0.317^{b} \pm 0.005$	Control
Formulation B	$1117.2^{b} \pm 14.1$	$0.365^{a} \pm 0.006$	$2.27^{a} \pm 0.07$
Formulation C	$1123.9^{b} \pm 15.3$	$0.369^{a} \pm 0.007$	$1.94^{b} \pm 0.01$

[a–c]Mean values followed by different superscripts in a column are significantly different.

composition as oil yield obtained in previous studies did not exceed 25.1% with 78.2% of petroselinic acid (Nguyen et al., 2015; Sriti et al., 2011; Uitterhaegen et al., 2016).

3.3. Rheological properties of moisturizing creams enriched with fennel oil

As can be seen in the results of Table 3, formulations B and C, which contains vegetable and essential oils from fennel seed, were less viscoelastic than formulation A (control cream). The values of storage modulus (G') indicated a great difference in elasticity between cream with added oils and control cream (Table 3). The most elastic structure can be seen from the greatest G' values in the oscillation sweep test, creams with fennel oils were less elastic than the control cream.

The less elastic behavior of formulations with fennel oils in comparison with control cream is also supported by the loss tangent (tan δ) obtained values. However, tan δ is the ration of loss modulus (G") and storage modulus (G'), the higher the loss tangent is, the less elastic is the material; tan δ of control cream was lower than formulations B and C. Moreover, values of tan δ can be used for cream classification: values of tan $\sigma < 1$ indicate an elastic behavior while values of tan $\delta > 1$ mean a viscous behavior. Thus, based on our tan δ values, all of our cream formulations can be classified as elastic. On the other hand, G′ (storage modulus) describes the elastic behavior of a sample and G″ (loss modulus) represents the viscous portion, in the present study. G′ is above G″ in the linear-viscoelastic range in all formulations (LVE range, Fig. 2a), which indicate also an elastic behavior. So, the solid-like (elastic) property dominates over liquid-like (viscous) property in our formulations, it means that all of our samples display solid-like property in storage indicating that the sample will only start to flow when influenced by additional external forces and thus a good product stability (Montenegro et al., 2015).

Cream structure is a key parameter to determine its behavior while skin application. In the present study, the addition of fennel oil show no significant effect on cream structure, all of our formulations displayed a pseudoelastic behavior also known as shear thinning behavior, as the viscosity declined with increasing of shear stress. This behavior is typical of many commercial systems since it improves spreading and penetrability of the product on the skin after topical preparations (Zhang and Liu, 2013) (Fig. 2b).

Regression curves of all of our formulations show that their fluidity is restored shortly after shear stress removal, this thixotropic behavior indicate that all formulations can show an acceptable spreadility during skin application (Moravkova and Filip, 2014) (Fig. 2c).

3.4. Peroxide index of moisturizing creams enriched with fennel oil

The peroxide index is one of the most common parameter used to characterize oxidative rancidity. It is a measure of the concentration of peroxides and hydro peroxides formed in the initial stages of lipid oxidation (Sayyari and Farahmandfar, 2017). A product with peroxide

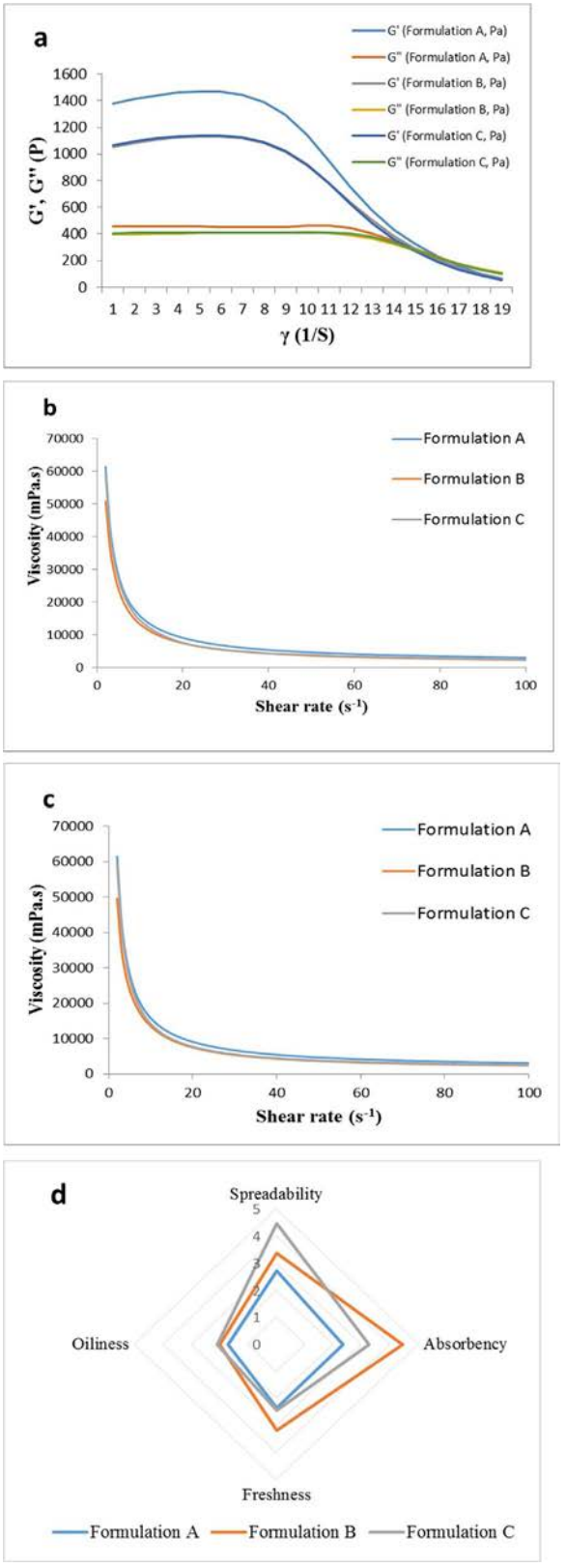


Fig. 2. Storage modulus (G') and loss modulus (G") vs shear rate (γ) of formulations A–C (a) Flow curves of formulations A, B and C in the range of shear rate 1–100 S^{-1} (b) Regression curves of formulations A, B and C in the range of shear rate 1–100 S^{-1} (c) Sensory evaluation of formulations A–C during the application on the skin (d).

value between 1 and 5 meq/kg is classified at low oxidation state; that between 5 and 10 meq/kg at moderate oxidation and above 10 meq/kg is classified at high oxidation. Nevertheless, the number of peroxides existing in a product reveals its oxidative state and hence its tendency to turn into rancid. Unsaturated fatty acids easily react with oxygen to form peroxides. Therefore, it is crucial to determine the peroxide value of our formulations after oil addition as fennel vegetable oil is considered as a rich source of unsaturated fatty acid, formulation A with non-added oil was used as control.

Obtained peroxide values were relatively below the maximum limits, revealing a highly stable formulation against oxidation. Peroxide value of formulation B was statically higher than formulation C (Table 3), this decreasing in peroxide value was expected as fennel essential oil is rich in antioxidants which can react with radicals and thus prevent peroxide formation (Chang et al., 2013).

3.5. Sensory profile of moisturizing creams enriched with fennel oil

The appropriate sensory features constitute the most significant part of a product's sales potential and thus, the product's failure could be attributed to a gap between its sensory characteristics and customers' requirements and expectations. The results of the sensory analysis (Fig. 2d) confirmed the positive impact of fennel oils on the cream sensory characteristics (Moravkova and Filip, 2014). Formulation C received more positive assessment than formulations A and B for the spreadability. Different distribution occurs regarding freshness and absorbency characteristics, where creams B was evaluated as more fresh and can be more absorbed while skin application, followed by cream C and then cream A. The assessment of oiliness on the skin gives similar values for all formulations (Fig. 2d).

3.6. Total phenolic content (TPC) and total flavonoid content (TFC) of fennel by-products

Phenols and flavonoids constitute one of the major groups of compounds acting as antioxidants and having different therapeutic and protective effects on human health. It has been reported that agro-industrial by-products can be used as a source of phenolic and flavonoids compounds as well as a good source of natural antioxidants(Teixeira et al., 2014). Therefore, total phenol and total flavonoid contents of seed cakes after vegetable and essential oils extraction and residual water of hydro- distillation from *F. vulgare* seeds were evaluated. As shown in Table 4, the phenol and flavonoid contents of our samples vary depending on the origin of the seed and the type of residue. In general, aromatic water showed the highest total phenolic content while the residual meal of the hydrodistillation had the lowest content. A similar trend is observed in the case of flavonoid content. This may be due to the dissociation of the phenolic compounds in the aromatic water, thus a low content remain in the residual meal. These results are in line with those obtained by Chatterjee et al. (2012), who found that the aqueous extract of fennel seeds contains the highest amount of phenols (Chatterjee et al., 2012). On the other hand, contents variation between different origins can be attributed to several factors such as stage of seed maturation, climate and culture conditions. Mariangela et al. (2008) found a significant difference in the total content of phenols and flavonoids in fennel seeds from different Mediterranean countries (Mariangela et al., 2008).

Table 4
Total phenolic content (TPC), total flavonoid content (TFC) and trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) and minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal activity (MBC) of on gram- positive and gram −negative bacterial strains of fennel seed by-products.

		VO Cake	EO Cake	Aromatic Water
TPC (mg GAE/g extract)		25.13^{b} ± 0.04	15.74^{c} ± 0.08	32.61^{a} ± 0.01
TFC (mg Ru/g extract)		13.09^{b} ± 0.04	5.22 ^{c} ± 0.01	18.59^{a} ± 0.11
TEAC (TE µmol/g extract)		35.85^{b} ± 0.16	26.38 ^{c} ± 0.24	60.36^{a} ± 1.05
MIC (mg/mL)	*S. aureus*	0.357	0.166	0.130
	E. faecalis	0.178	0.332	> 0.130
	S. epidermidis	0.089	0.166	> 0.130
	E. coli	0.178	0.166	0.130
	P. aeruginosa	0.357	> 0.332	> 0.130
MBC (mg/mL)	*S. aureus*	0.357	> 0.166	0.130
	E. faecalis	0.178	0.332	> 0.130
	S. epidermidis	0.178	> 0.332	> 0.130
	E. coli	> 0.357	0.166	0.130
	P. aeruginosa	> 0.357	> 0.332	> 0.130

[a–c]Mean values followed by different superscripts in a raw are significantly different.
VO cake: residual cake after vegetable oil extraction.
EO cake: residual cake after essential oil extraction.

3.7. Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) of fennel by-products

The seed cakes after vegetable and essential oils extraction and the residual water of hydro- distillation were investigated also for their antioxidant activities by evaluating Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC) assay. Extracts from seed cakes showed different free radical scavenging capacities. Results showed that aromatic water residual from EO extraction has the highest TEAC value followed by VO cake and EO cake (Table 4). A strong antioxidant activity exhibited by fennel seeds was reported by several previous studies (Esmaeilzadeh Kenari et al., 2014; Patel and Jasrai, 2015). Such differential scavenging activities can be due to the presence of different types of bioactive compounds especially phenolics in the extracts, to the extraction method but also to the type of used solvent. Gallic acid, caffeic acid, ellagic acid, quercetin and kaempferol are the main phenolic compounds identified in fennel seed extracts (Li et al., 2015; Dua et al., 2013).

A linear and positive correlations were observed between phenol and flavonoid contents (R^2 = 0.99) as well as phenol content and antioxidant activity (R^2 = 0.82). Thus, extracts with high total phenolic and flavonoids content exhibited relatively high antioxidant activity which supports the hypothesis that phenolics and flavonoids contribute significantly to the DPPH radical scavenging capacity of extracts. Such a good correlation was reported by previous studies on several species including *Pimpinella barbata* and *Coriandrum sativum* and others (Almeida et al., 2011; Christova-bagdassarian et al., 2014; Javanmardi et al., 2003; Namjooyan et al., 2007).

3.8. Antibacterial activity of fennel by-products

Antibacterial activity of different extracts against Gram-positive and Gram-negative strains using microtiter broth dilution method is presented in Table 4. The results of antibacterial activity of VO cakes showed high inhibition against *S. epidermidis*, less inhibition was associated with *S. aureus* and *E. feacalis* and no bactericidal activity was detected against Gram-negative strains (*E. coli* and *P. aeruginosa*). EO cakes showed moderate inhibitory and bactericidal activities against all strains excluding *P. aeruginosa* were no inhibition or bactericidal activity was observed. Residual water showed high activity against *S. aureus* and *E. coli*, however, it did not exhibit neither inhibitory nor bactericidal activity since its MIC and MBC were out of range (Table 4). Among all extracts, the highest bactericidal activity was achieved by residual water against *S. aureus* as its MBC value was the lowest. These findings are in agreement with previous studies done by various authors (Manonmani and Khadir, 2011; Singh and Singh, 2000) who reported that aqueous extract of fennel seed was the most active among other extracts. This differential antibacterial activity can be related firstly to the characteristics of each bacterial strain, and secondly to the presence of different phytochemicals such as phenols, flavonoids, tannins, alkaloids and others in the seeds residues (Sudhira et al., 2015).

4. Conclusion

The goal of this paper comprises an overall evaluating of the potential of *F. vulgare* seed as a feasible renewable resource in a bio-refinery approach. A key element of measuring the importance of fennel in the industrial process lies in characterization their oilseeds. This study revealed that oilseeds could be a novel source of highly valuable molecules including petroselinic acid and trans-anethole. These oils exhibit also a positive impact on moisturizing cream formulas without altering their rheological properties. Fennel seed by-products retain a good phenolics and flavonoids contents as well as good antioxidant and antibacterial activities. In addition, aromatic water has significantly higher levels of TPC, TFC and antioxidant activity while VO cake shows the best antibacterial activity. Previous studies have been conducted on coriander seeds using extrusion for sequential extraction that could be developed on this species also.

Acknowledgements

Bouchra SAYED AHMAD obtained a dual doctorate thesis grant from Lebanese University and National Polytechnic Institute of Toulouse.

References

Abdel-Hameed, E.S., Bazaid, S.A., Shohayeb, M.M., 2012. Total phenolics and antioxidant activity of defatted fresh taif rose, Saudi Arabia. Br. J. Pharm. Res. 2, 129–140.
Adams, R.P., 2007. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. Identif. Essent. Oil Compon. Gas Chromatogr. Spectrom. 16, 1902–1903.
Ali, S., Sameeh, M., Mohamed, A.A., Abd El-Razik, T.M., 2016. Gamma-irradiation affects volatile oil constituents, fatty acid composition and antimicrobial activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seeds extract. Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 7, 524–531.
Almeida, M.M.B., de Sousa, P.H.M., Arriaga Â, M.C., do Prado, G.M., Magalhães de, C.E.C., Maia, G.A., de Lemos, T.L.G., 2011. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. Food Res. Int. 44, 2155–2159.
Barragan Ferrer, D., Rimantas Venskutonis, P., Talou, T., Zebib, B., Manuel Barragan Ferrer, J., Merah, O., 2016. Potential interest of *Tussilago farfara* (L.) whole plant of Lithuanian and French origin for essential oil extraction. Am. J. Essent. Oils Nat. Prod. 4, 12–15.
Barros, L., Carvalho, A.M., Ferreira, I.C.F.R., 2010. The nutritional composition of fennel (*Foeniculum vulgare*): shoots, leaves, stems and inflorescences. LWT Food Sci. Technol. 43, 814–818. http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.010.
Beyer, H., Jurgens, H.-U., Jansen, G., Uptmoor, R., Ordon, F., 2015. Composition, environmental stability and potential of genetic improvement of fatty acids of *Lupinus angustifolius*. J. Appl. Bot. Food Qual. 88.
Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C., 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT Food Sci. Technol. 28, 25–30.
Chang, S., Bassiri, A., Jalali, H., 2013. Evaluation of antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extract on oxidative stability of olive oil. J. Chem. Heal. Risks 3.
Chatterjee, S., Goswami, N., Bhatnagar, P., 2012. Estimation of phenolic components and in vitro antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) and ajwain (*Trachyspermum ammi*) seeds. Adv. Biores. 3, 109–118.
Christova-bagdassarian, V., Christova-bagdassarian, V.L., Bagdassarian, K.S., Stefanova, M., Ahmad, M.A., 2014. Comparative analysis total phenolic and total flavonoid contents rutin, tannins and antioxidant capacity in Apiaceae and Lamiaceae families. Indian J. Hortic. 4, 131–140.
Dua, A., Garg, G., Mahajan, R., 2013. Polyphenols, flavonoids and antimicrobial properties of methanolic extract of fennel (*Foeniculum vulgare* Miller). Eur. J. Exp. Biol. 3, 203–208.
Esmaeilzadeh Kenari, R., Mohsenzadeh, F., Amiri, Z.R., 2014. Antioxidant activity and total phenolic compounds of Dezful sesame cake extracts obtained by classical and ultrasound-assisted extraction methods. Food Sci. Nutr. 2, 426–435.
Fekria, A.M., Isam, A.M., Suha, O.A., Elfadil, E.B., 2012. Nutritional and functional characterization of defatted seed cake flour of two Sudanese groundnut (*Arachis hypogaea*) cultivars. Int. Food Res. J. 19, 629–637.
Ghanem, M., Radwan, H., Mahdy, E., 2012. Phenolic compounds from *Foeniculum vulgare* (Subsp: Piperitum)(Apiaceae) herb and evaluation of hepatoprotective antioxidant activity. Pharmacognosy 4, 104–108.
Hammouda, F., Saleh, M., Abdel-Azim, N., Shams, K., Ismail, S., Shahat, A., Saleh, I., 2014. Evaluation of the essential oil of *Foeniculum Vulgare* Mill (Fennel) fruits extracted by three different extraction methods By GC/MS. Afr. J. Tradit. Complement. Altern. Med. 11, 277.
Hemingway, J., Eskandari, M., Rajcan, I., 2015. Genetic and environmental effects on fatty acid composition in soybeans with potential use in the automotive industry. Crop Sci. 55, 658–668.
Javanmardi, J., Stushnoff, C., Locke, E., Vivanco, J.M., 2003. Antioxidant activity and total phenolic content of Iranian Ocimum accessions. Food Chem. 83, 547–550.
Lawton, C.L., Delargy, H.J., Brockman, J., Smith, F.C., Blundell, J.E., 2000. The degree of saturation of fatty acids influences post-ingestive satiety. Br. J. Nutr. 83, 473–482.
Li, Y., Ma, D., Sun, D., Wang, C., Zhang, J., Xie, Y., Guo, T., 2015. Total phenolic, flavonoid content, and antioxidant activity of flour noodles, and steamed bread made from different colored wheat grains by three milling methods. Crop J. 3, 328–334.
Manonmani, R., Khadir, V., 2011. Antibacterial screening on *Foeniculum vulgare* mill. Int. J. Pharma Bio Sci. 2, 390–394.
Mariangela, F., Francesc, V., Jaume, B., Ferruccio, P., Carles, C., 2008. Antioxidant activity and phenolic composition of wild, edible, and medicinal fennel from different mediterranean countries. J. Agric. Food Chem. 56, 1912–1920.
Matthäus, B., Musazcan Özcan, M., 2015. Oil content, fatty acid composition and distributions of vitamin-e-active compounds of some fruit seed oils. Antioxidants 4, 124–133.
Montenegro, L., Rapisarda, L., Ministeri, C., Puglisi, G., 2015. Effects of lipids and emulsifiers on the physicochemical and sensory properties of cosmetic emulsions containing vitamin E. Cosmetic 2, 35–47.
Moravkova, T., Filip, P., 2014. The influence of thickeners on the rheological and sensory properties of cosmetic lotions. Acta Polytech. Hungarica 11, 173–186.
Namjooyan, F., Azemi, M.E., Rahmanian, V.R., 2007. Investigation of antioxidant activity and total phenolic content of various fractions of aerial parts of *Pimpinella barbata* (Dc.) Boiss. Jundishapur J. Nat. Pharm. Prod. 5, 1–5.
Nassar, M.I., Aboutabl, E.A., Makled, Y.A., El-Khrisy, E.-D.A., Osman, A.F., 2010. Secondary metabolites and pharmacology of *Foeniculum vulgare* mill: Subsp. *piperitum*. Rev. Latinoam. química 38, 103–112.
Nguyen, Q.H., Talou, T., Cerny, M., Evon, P., Merah, O., 2015. Oil and fatty acid accumulation during coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit ripening under organic cultivation. Crop J. 3, 366–369.
Oyedeji, F.O., Okeke, I.E., 2010. Comparative analysis of moisturising creams from vegetable oils and paraffin oil. Res. J. Appl. Sci. 5, 157–160.
Patel, R.M., Jasrai, Y.T., 2015. Antioxidant activity screening of some common indian Apiaceae family spice plants. CIBTech J. Pharm. Sci. 4, 43–50.
Rahimi, R., Ardekani, M.R.S., 2013. Medicinal properties of *Foeniculum vulgare* Mill. in traditional Iranian medicine and modern phytotherapy. Chin. J. Integr. Med. 19, 73–79.
Roche, J., Alignan, M., Bouniols, A., Cerny, M., Mouloungui, Z., Vear, F., Merah, O., 2010. Sterol content in sunflower seeds (*Helianthus annuus* L.) as affected by genotypes and environmental conditions. Food Chem. 121, 990–995.
Samatha, T., Shyamsundarachary, Srinivas, P., Swamy, N., 2012. Quantification of total phenolic and total flavonoid contents in extracts of *Oroxylum Indicum* L. Kurz. Asian J. Pharm. Clin. Res. 5, 177–179.
Sapino, S., Carlotti, M.E., Peira, E., Gallarate, M., 2005. Hemp-seed and olive oils: their stability against oxidation and use in O/W emulsions. Int. J. Cosmet. Sci. 27 355–355.
Sayyari, Z., Farahmandfar, R., 2017. Stabilization of sunflower oil with pussy willow (*Salix aegyptiaca*) extract and essential oil. Food Sci. Nutr. 5, 266–272. http://dx.doi.org/10.1002/fsn3.389.
Sebaaly, C., Kassem, S., Grishina, E., Kanaan, H., Sweidan, A., Chmit, M., Kanaan, H.M., 2014. Anticoagulant and antibacterial activities of polysaccharides of red algae Corallina collected from Lebanese coast. J. Appl. Pharm. Sci. 4, 30–37.
Shah, M.R., Satardekar V, K., Siddhivinayak, S.B., 2015. Screening of phenolic content, antioxidant and in vitro eye irritation activities from apiaceae family (dry seeds) for potential cosmetic applications. Int. J. Pharm. Sci. Res. 35, 4366–4374.
Singh, I., Singh, V.P., 2000. Antifungal properties of aqueous and organic solution extracts of seed plants against *Aspergillus flavus* and *A.niger*. Phytomorphology 50, 151–157.
Slinkard, K., Singleton, V.L., 1977. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. Am. J. Enol. Vitic. 28.
Sriti, J., Talou, T., Faye, M., Vilarem, G., Marzouk, B., 2011. Oil extraction from coriander fruits by extrusion and comparison with solvent extraction processes. Ind. Crops Prod. 33, 659–664.
Srivastava, A., Sahai, P., 2013. Vegetable oils as lube basestocks: a review. Afr. J. Biotechnol. 12, 880–891. http://dx.doi.org/10.5897/AJB12.2823.
Sudhira, L., Venkateswara Rao, S., Kamakshamma, J., 2015. Phytochemical screening: antioxidant and antibacterial activity of *Strychnos colubrina* L. as an important endangered medicinal species in Eastern Ghats. J. Pharm. Sci. Res. 7, 242–247.
Teh, S.-S., Bekhit, A., Birch, J., 2014. Antioxidative polyphenols from defatted oilseed cakes: effect of solvents. Antioxidants 3, 67–80.
Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D., Garcia-Viguera, C., 2014. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: a review. Int. J. Mol. Sci. 15, 15638–15678.
Uitterhaegen, E., Sampaio, K., Delbeke, E., De Greyt, W., Cerny, M., Evon, P., Merah, O., Talou, T., Stevens, C., 2016. Characterization of French coriander oil as source of petroselinic acid. Molecules 21, 1–13.
Venskutonis, P.R., Jonušaitė, K., 2016. High pressure biorefinery of essential oil yielding plants into valuable ingredients. Acta Hortic 399–406.
Wettasinghe, M., Shahidi, F., 1999. Antioxidant and free radical-scavenging properties of ethanolic extracts of defatted borage (*Borago officinalis* L.) seeds. Food Chem. 67, 399–414.
Zhang, W., Liu, L., 2013. Study on the formation and properties of liquid crystal emulsion in cosmetic. J. Cosmet. Dermatol. Sci. Appl. 3, 1–6.

PROCEEDINGS OF THE LATVIAN ACADEMY OF SCIENCES. Section B, Vol. 71 (2017), No. 6 (711), pp. 509–514.
DOI: 10.1515/prolas-2017-0088

EFFECT OF ADDITION OF FENNEL (*FOENICULUM VULGARE* L.) ON THE QUALITY OF PROTEIN BREAD

Bouchra Sayed-Ahmad[1,3,#], Evita Straumīte[2], Mārtiņš Šabovics[2], Zanda Krūma[2], Othmane Merah[1], Zeinab Saad[3], Akram Hijazi[3], and Thierry Talou[1]

[1] Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, Université Fédérale de Toulouse Midi-Pyrénées, INP-ENSIACET, 4 allée Emile Monso, 31030, Toulouse, FRANCE

[2] Faculty of Food Technology, Latvia University of Agriculture, 22 Rīgas Str., Jelgava LV-3001, LATVIA

[3] Doctoral School of Science and Technology, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, BP 5, Hadath-Beirut, LEBANON

[#] Corresponding author: bouchra.sayed.ahmad@hotmail.com

Communicated by Daina Kārkliņa

*Fennel (*Foeniculum vulgare *L.) is an aromatic plant belonging to* Apiaceae *family widely cultivated elsewhere for its strongly flavoured leaves and seeds. Fennel seeds are of particular interest as a rich source of both vegetable and essential oils with high amounts of valuable components. However, residual cakes after oil extraction were typically considered as by-products, in the present framework, the potential added value of these cakes was studied. The aim of this study was to investigate the effect of addition of fennel cake and seeds to protein bread quality. In the current research, a single-screw extruder, which is a solvent-free technique, was used for fennel seed oil extraction. For the protein bread making, fennel seed and cake flour in concentrations from 1 to 6% were used. Moisture, colour L*a*b*, hardness, total phenolic concentration, DPPH radical scavenging activity, and nutritional value of protein bread were determined. The addition of fennel cake and seeds had significant (*p *< 0.05) effect on bread crumb colour and hardness attribute, whereby the bread became darker and harder in texture than the control. Moreover, higher antioxidant activity and total phenolic concentration were observed for both protein breads enriched with fennel cake and seed flour. The overall results showed that addition of fennel cake and seed had beneficial effects on phenolic concentration, antioxidant activity and quality of protein bread. This result suggests also that added value of fennel seeds oil by-products could be increased by their utilisation in bread production.*

Key words: *fennel, fennel cake, bread quality, total phenolic, radical scavenging activity.*

INTRODUCTION

Bread is the main dietary source in many countries; however, wheat bread is the most popular due to its textural and sensory properties (Ngozi, 2014). Nowadays, consumers increasingly require foods with functional properties. To meet consumer health requirements, the use of functional ingredients in bread formulations is increasingly expanding in the bakery industry as part of bread nutritional improvement (Alam *et al*., 2013).

Thus, daily consumption of whole grain bread is recommended as a substitute to refined products due to richness of bread in functional ingredients such as fibre, phytochemicals, minerals, essential amino acids and soluble vitamins (Ndife *et al*., 2013). However, more additives should be supplemented to bread formulation in order to overcome the undesirable effects of whole wheat flour on the bread quality, such as textural properties and bread volume (Karaoglu and Boz, 2013); vital wheat gluten is a wheat protein isolate used as an additive to increase dough and bread yield, also to improve mixing tolerance and bread crumb texture, while additionally promoting the protein level and hence the nutritional value of the product (Constandache, 2005; Gianno and Tzia, 2016).

Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) is an aromatic plant belonging to the *Apiaceae* family, and it is considered as one of the oldest medicinal plant cultivated throughout the world (Rather *et al*., 2012). Fennel seeds have particular economic importance, as they are widely used in the pharmaceutical, food, cosmetic, and healthcare industries. Fennel seeds are also a rich source of dietary fibre, proteins, vitamins, sterols and phenolic compounds (Kooti *et al*., 2015), as well as of both fixed and essential oil with high amounts of valuable components (80% petroselinic acid and

Unauthenticated
Download Date | 1/24/18 11:16 AM

70% trans-anethole, respectively) (Weiping and Bookang, 2011; Moghtader, 2013).

Large amounts of residual cake remain as waste products after fennel oilseed extraction. Recently there has been an increasing demand of exploitation of crops residues as a source of high-valuable molecules and antioxidant compounds, and thus these by-products could be utilized as valuable raw materials for functional food production (Saavedra *et al*., 2015). Nevertheless, in order to be competitive and capture bakery markets, an environmental friendly fennel seed extraction process should be established. The mono-screw pressing technique has been proposed as an ideal alternative to conventional techniques, as it is a solvent-free technique matching the green extraction principles by producing co-products instead of waste (Wahidu *et al*., 2014).

The aim of this study was to investigate the effect of addition of fennel cake and seed to protein bread (with added vital wheat gluten) quality.

MATERIALS AND METHODS

Fennel seed extraction. Extrusion was done by a Single-screw (Model OMEGA 20, France) press with the following parameters: a 0.75 kW motor (230 V, 5.1 A), screw length 18 cm, pitch screw 1.8 cm, internal diameter 1.4 cm, channel depth 0.5 cm, and sleeve 2.5 cm internal diameter, and equipped with a filter-pierced outlet for liquid at the end of the screw and at the surface of the nozzles. The filter section to separate extracted oil had diameter 2 mm. The feed rate and the screw rotation speed were maintained constant at 15 g min^{-1} (0.9 $kg{\cdot}h^{-1}$) and 40 rpm, respectively. The nozzle diameter used in the pressing of fennel seed was 5 mm. The nozzle/screw distance was 3 cm. The screw press was first run for 15 min without seed material, but with heating via an electrical resistance-heating ring attached around the press barrel, to raise the screw press barrel temperature to the desired value. Fennel cakes obtained as by-products by the extrusion process were used for further research.

Raw materials for protein bread preparation. Whole wheat flour (JSC Rīgas Dzirnavnieks, Latvia), wheat protein isolate Arise 5000 (GmbH Lorima, Germany), sugar (Nordzucker GmbH & Co, Germany), salt, dry yeast (S. I. Lesaffre, France) were procured from the local market of Jelgava, Latvia; while fennel seeds (*Foeniculum vulgare* Mill. var. *dulce*) were purchased from the local market of Toulouse, France.

Protein bread making technology. To determine the influence of fennel seeds and fennel cakes on protein bread quality and chemical composition, fennel seeds or fennel cakes was added at 2%, 4%, and 6% of whole wheat flour amount. All ingredients were mixed for 5 ± 1 min at a minimum speed using a dough mixer BEAR Varimixe (Wodschow & Co, Denmark). Dough samples were fermented for 25 min at 36 ± 2 °C temperature. Bread samples were then baked at 200 ± 5 °C temperature for 20 min in a rotating convection oven (Sveba Dahlen, Sweeden) and then cooled at room temperature 22 ± 2 °C for 2 h.

In this paper, the following abbreviations of the samples are used:

- C – Protein bread without fennel flour
- FS2 – protein bread with 2% of fennel seed
- FS4 – protein bread with 4% of fennel seed
- FS6 – protein bread with 6% of fennel seed
- FC2 – protein bread with 2% of fennel cake
- FC4 – protein bread with 4% of fennel cake
- FC6 – protein bread with 6% of fennel cake

Protein bread moisture. The moisture of protein bread was determined using standard method ISO 712:2009. Measurements were made in triplicate.

Protein bread crumb hardness. Protein bread hardness was tested on the day of baking, at least 2 h after baking. Hardness of experimental bread samples was measured using a TA-XT plus Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK) with the following parameters: probe – 25 mm diameter aluminium cylinder; test speed — 1 mm s^{-1}; trigger force — 0.049 N and distance — 4 mm to the bread slice. All values are given as average of six measurements.

Protein bread crumb colour. To measure the colour of bread samples a Colour Tec-PCM/PSM (Accuracy Microsensors Inc., USA) was used based on the CIE L*a*b* colour system: L* 0 = black, 100 = white; a* + value = red, - value = green; b* + value = yellow, - value = blue. Colour was measured at five different points within the crumb region; mean values were reported for each sample.

The total colour difference (ΔE) was defined by the Minolta equations (1, 2):

$$\Delta L = (L - L_0);\ \Delta a = (a - a_0);\ \Delta b = (b - b_0); \quad (1)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2)$$

where

L, a and b — measured values of protein bread samples with fennel seed or cake;

L_0, a_0 and b_0 — values of the protein bread (control).

Extraction of phenolic compounds from protein bread. 1 g of protein bread was extracted with ethanol / acetone / water (7/7/6 v/v/v) solution in an ultrasonic bath YJ5120-1 (Oubo Dental, USA) at 35 KHz for 10 min at 20±1 temperature. The mixture was then centrifuged in a centrifuge CM-6MT (Elmi Ltd., Latvia) at 3500^{-1} for 5 min.

Unauthenticated
Download Date | 1/24/18 11:16 AM

Residual bread was then re-extracted with the same procedure and supernatant was combined. A triplicate extraction process was done for each sample.

Determination of total phenolic concentration (TPC). The TPC of the protein bread extract was determined by the Folin-Ciocalteu method (Singleton *et al*., 1999) with some modifications. 0.5 mL of extract was mixed with 2.5 mL Folin–Ciocalteu reagent (diluted 10 times with water); 3 min later, 2 mL sodium carbonate (Na_2CO_3) (75 g·L^{-1}) was added and mixed. The mixture was allowed to stand for a further 30 min in the dark at room temperature, and absorbance was measured at 765 nm. The TPC was calculated from the calibration curve of Gallic acid, and the results were expressed as Gallic acid equivalents (GAE) 100 g^{-1} dry weight (DW) of the samples.

Determination of DPPH´ radical scavenging activity. Antioxidant activity of the extract was measured using the 2.2-diphenyl-1- picrylhydraziyl DPPH method (Yu *et al*., 2003) with slight modifications. A solution of DPPH was freshly prepared by dissolving 4 mg DPPH in 100 mL methanol. 0.5 of extract was added into a sample cavity containing 3.5 mL of DPPH solution. The mixture was then incubated in the dark for 30 min at room temperature. The absorbance was measured at 517 nm using a UV–VIS spectrophotometer JENWAY 6300. The radical scavenging activity was expressed as Trolox mM equivalents (TE) 100 g^{-1} dry weight (DW) of the samples.

Theoretical calculation of protein bread nutritional value. Nutritional value of protein bread was calculated using conversion factors according to EU Regulation No. 1169/2011 on the provision off food information to consumers:

- carbohydrates (except polyols) 17 KJ g^{-1} — 4 kcal·g^{-1};
- protein, 17 KJ g^{-1} — 4 kcal·g^{-1};
- fat, 37 KJ g^{-1} — 9 kcal·g^{-1};
- fibre, 8 KJ g^{-1} — 2 kcal·g^{-1}.

Statistical analysis. Means and standard deviations were determined. The data were subjected to one way analysis of variance (ANOVA). Significance was defined at $p < 0.05$.

RESULTS

Protein bread moisture. Figure 1 shows the moisture (%) of tested protein bread samples. The moisture of the control sample was 44.99 ± 0.23%. The moisture ranged from 50.30 ± 0.09% (FC2) to 50.85 ± 1.15% (FC6) in samples fortified with fennel cake, and from 48.23 ± 0.92% (FS2) to 49.11 ± 0.43% (FS6) in samples fortified with fennel seed.

Protein bread hardness analysis. Hardness of protein bread with fennel seeds and cakes analysis is shown in Figure 2. Hardness of the control sample was 1.27 ± 0.13 N, while in bread fortified with fennel cake, hardness ranged from 2.31 ± 0.48 N (FC2) to 4.48 ± 0.12 N (FC6) and from 2.60 ± 0.18 N (FS2) to 3.37 ± 0.19 N (FS6) in bread fortified with fennel seed.

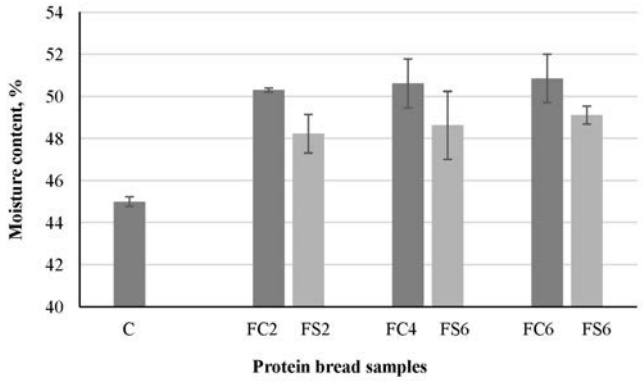


Fig. 1. Moisture of protein bread with fennel seeds and cakes.

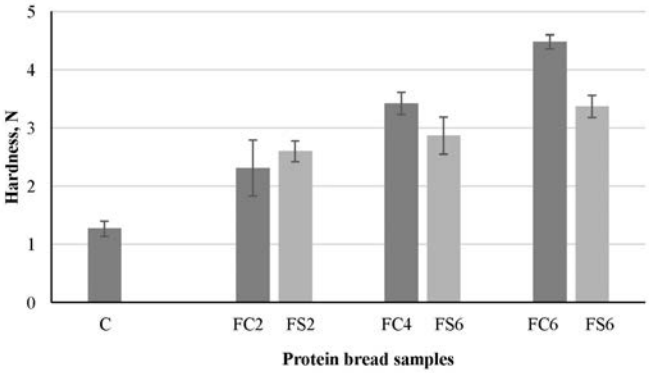


Fig. 2. Crumb hardness of protein bread with fennel seeds (FS) and fennel cakes (FC).

Table 1

THE COLOUR OF PROTEIN BREAD WITH FENNEL SEED (FS) AND FENNEL CAKE (FC)

Bread samples	L*	a*	b*
C	$61.08^{a} \pm 2.06$	$0.47^{d} \pm 0.69$	$20.32^{a} \pm 1.96$
FC2	$54.81^{c} \pm 0.68$	$2.24^{cb} \pm 0.76$	$18.07^{ab} \pm 1.53$
FC4	$51.88^{d} \pm 1.59$	$2.99^{ab} \pm 0.66$	$16.78^{ab} \pm 3.04$
FC6	$50.45^{d} \pm 0.85$	$3.54^{a} \pm 0.71$	$18.80^{ab} \pm 2.85$
FS2	$52.99^{bc} \pm 1.75$	$2.64^{cd} \pm 0.27$	$16.42^{b} \pm 0.79$
FS4	$50.97^{c} \pm 1.03$	$4.50^{b} \pm 0.43$	$17.00^{ab} \pm 2.81$
FS6	$49.99^{d} \pm 1.34$	$3.75^{b} \pm 1.15$	$16.18^{b} \pm 1.76$

*Values marked with the same subscript letters in columns are not significantly different ($p > 0.05$). L, whiteness; a, redness; b, yellowness.

Values of measured whiteness (L), redness (a) and yellowness (b) for bread with different ratios of added fennel cake and seed flour are shown in Table 1. The values of L, a and b in the control bread were 61.08 ± 2.06, 0.47 ± 0.69, and 20.32 ± 1.96, respectively. In the case of bread fortified with fennel cake, the range in L value was from 54.81 ± 0.68 (FC2) to 50.54 ± 0.85 (FC6), a values from 2.24 ± 0.76 (FC2) to 3.54 ± 0.71 (FC6) and b values from 18.07 ± 1.53 (FC2) to 18.80 ± 2.85 (FC6); while for bread fortified with fennel seed, L values varied from 52.99 ± 1.75 (FS2) to

Unauthenticated
Download Date | 1/24/18 11:16 AM

49.99 ± 1.34 (FS6), a values from 2.64 ± 0.27 (FS2) to 3.75 ± 1.15 (FS6) and b values from 16.42 ± 0.79 (FS2) to 16.18 ± 1.76 (FS6).

Values of total colour difference (ΔE) are shown in Figure 3. ΔE values ranged from 6.88 to 11.16 in bread with fennel cake (FC) and from 9.24 to 12.28 in bread with fennel seed (FS).

Total phenolic concentration (TPC) analysis. The total phenolic concentrations (TPC) expressed as Gallic acid equivalents (GAE) 100 g^{-1} dry weight (DW) of bread samples are given in Figure 4. TPC of the control sample was 113.73 ± 1.4 mg GAE 100 g^{-1} DW (range 148.95 ± 4.15 for FC2 to 187.49 ± 6.38 mg GAE 100 g^{-1} DW for FC6) in the bread samples with fennel cake and from 167.96 ± 3.27 (FS2) to 196.05 ± 0.01 mg GAE 100 g^{-1} DW (FS6) in bread samples with fennel seed.

Radical scavenging activity analysis. DPPH radical scavenging activity of bread samples is shown in Figure 5. The values are expressed as Trolox mM equivalents (TE) 100 g^{-1} DW of the samples. Radical scavenging activity of control bread was 6.30 0.15 mM TE 100 g^{-1} DW. DPPH radical scavenging activity had a range between 6.47 ± 0.2 and 7.68 ± 0.19 mM TE 100 g^{-1} DW in bread enriched with 2 and 6% of fennel cake, respectively, and between 7.92 ± 0.15 and 9.54 ± 0.17 mM TE 100 g^{-1} DW in bread enriched with 2 and 6% of fennel seed, respectively.

Nutritional values of protein bread. Nutritional and energy values of protein bread with fennel seed and cake were

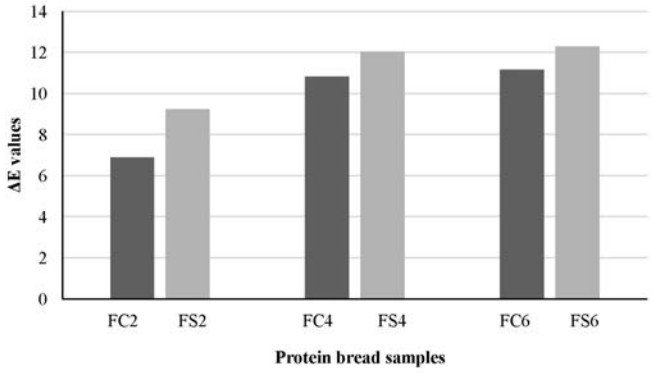


Fig. 3. Total colour difference (ΔE) of protein bread with fennel seeds (FS) and fennel cakes (FC).

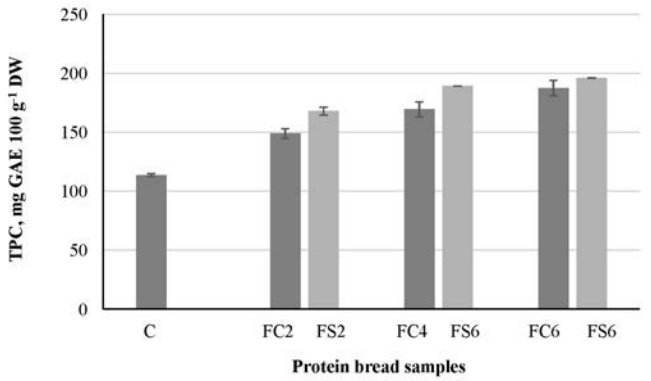


Fig. 4. Total phenolic concentration (TPC) in the protein bread samples.

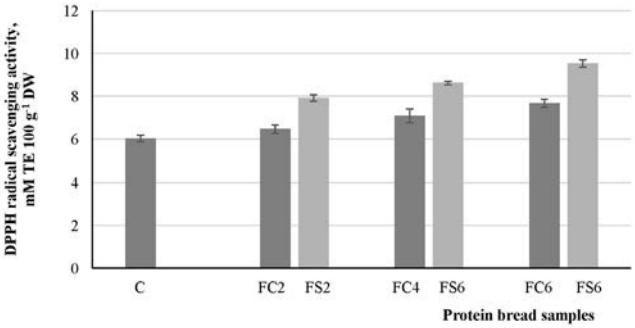


Fig. 5. DPPH radical scavenging activity of protein bread samples.

Table 2

CALCULATED NUTRITIONAL AND ENERGY VALUES OF DIFFERENT PROTEIN BREAD

Bread samples	Nutrients, g·100 g^{-1}				Energy value, 100 g^{-1}	
	Carbohydrates	Protein	Fat	Fibre	kcal	kJ
C	25.59	21.64	0.97	4.96	207.57	3614.00
FC2	25.88	21.71	1.05	5.09	213.71	3638.04
FC4	26.16	21.78	1.14	5.22	219.85	3662.08
FC6	26.45	21.85	1.23	5.35	225.57	3686.12
FS2	25.83	21.69	1.12	5.08	214.47	3643.02
FS4	26.08	21.74	1.27	5.19	221.37	3668.04
FS6	26.32	21.79	1.43	5.31	228.27	3695.06

calculated using conversion factors, and the results are illustrated in the Table 2. Composition of protein bread control was as follows: total carbohydrates — 25.59 g·100 g^{-1}, protein — 21.64 g·100 g^{-1}, fat — 0.97 g·100 g^{-1}, fibre — 4.96 g·100 g^{-1}, and energy value 3614.00 kJ / 207.57 kcal·100 g^{-1}. The obtained results indicate that all the values increased with increasing levels of fennel flour substitutions (2, 4 and 6%) except for fat concentration and energy value, which showed the reverse.

DISCUSSION

As can be seen in Figure 1, samples fortified with fennel seed flour had significantly higher ($p < 0.05$) moisture than the control sample: 44.99 ± 0.23% in the control and 49.11 ± 0.43% in the sample with 6% fennel seed flour. Moisture was significantly ($p < 0.05$) higher in bread with fennel cake flour (Fig. 1) than in the control and in bread with fennel seed flour. Several studies reported higher moisture with increased substitution level (Das *et al.,* 2013) (Olaoye and Onilude, 2011). The differences in moisture of protein bread samples might be due to inclusion of a greater amount of insoluble dietary fibre with fennel (Maneju *et al*., 2011). As a drawback, high moisture promotes microbial proliferation and thus it is linked with shorter shelf life of composite breads (Ndife *et al*., 2011).

Texture is a key quality parameter that consumers appreciate in bread. Bread crumb hardness was significantly affected ($p < 0.05$) by fennel seed and fennel cakes addition

Unauthenticated
Download Date | 1/24/18 11:16 AM

(Fig. 2). Hardness of bread increased with increasing amount of fennel cake flour in bread. A similar trend was observed for bread with fennel seed flour, but in this case significant differences were observed only between samples FS2 and FS6 fennel seed flour. Moreover, bread enriched with fennel cake flour had higher hardness than that enriched with fennel seed flour. These findings are in agreement with similar studies (Das *et al*., 2013), which reported that fennel seed addition increased the firmness of white bread. Hardness is mainly attributed to the solid / water ratio, the effect of added fennel powder on bread viscosity and increase of moisture in the composite bread (Amir *et al*., 2013; Giannou and Tzia, 2016).

The quality of final product is also highly affected by the bread crumb colour. The results showed that all fortified samples had significantly ($p < 0.05$) lower L and b than the control, indicating darker colour (Table 1). Moreover, a values indicated that the formulas prepared with different levels of fennel were more brown then those of the control sample. This increase in a values can be attributed to the light brown colouration of fennel cakes and seed. The same trend was observed for L values of white bread fortified with fennel seed, which can be explained by the difference in the initial flour type used (Das *et al*., 2013).

Regarding the total colour difference (ΔE) (Fig. 3), bread fortified with fennel seed showed higher ΔE values than bread with fennel cake, which may be due to the darker colour of fennel seed flour, as fennel seed powder is darker than fennel cake powder.

The results given in Figure 4 showed that TPC of bread in both cases increased with increase of fennel level. When fennel substitution was increased from 0 to 6%, TPC of the bread increased from 113.73 to 187.49 and 196.05 mg GAE $^{-1}$100 g DW in bread with fennel cake and seed, respectively. Moreover, TPC of bread with fennel seed was higher than that with fennel cake at the same fennel level. Previous studies showed that oil extraction is usually accompanied with loss of some lipophilic phenolic compounds, which might explain the lower TPC of bread with defatted seeds (Yu *et al.,* 2013). However, this is not a huge lost and almost all the phenolic compounds remain in the cake, which make it a rich source of phenolics and underline its added value in bread.

DPPH radical scavenging activity was significantly higher (Fig. 5) in bread enriched with 2–6% fennel flour than in the control bread. The antioxidant activity of extract from enriched bread increased from 6.03 (control bread) to 7.67 and 9.54 mM TE 100 g^{-1} DW in bread with fennel cake and seed, respectively. The correlation coefficients between TPC and DPPH scavenging capacity for bread enriched with fennel cake and seed were 0.931 and 0.918, respectively, which indicated a good linear relationship between TPC and DPPH radical scavenging capacity. The obtained results are comparable to literature (Das *et al*., 2013), which report that increasing level of fennel seeds (up to 7% of fennel seed powder) increases antioxidant capacity of bread. Several studies showed also the negative impact of seed defatting on the antioxidant activity, which is attributed to the presence of vegetable oils, which generally are an important source of antioxidants (Brodowska *et al*., 2014).

As can be seen in the Table 3, an increase of fennel flour addition in produced protein bread leads to an increase of carbohydrate, protein and fibre concentration, and decrease of fat concentration. Moreover, bread enriched with fennel cake showed a slightly higher concentration of carbohydrate, protein and fibre than bread enriched with fennel seed, which was expected as similar results were obtained by El-Demery *et al*. (2015) in the case of bread fortified with full fat and semi-defatted flaxseed.

CONCLUSION

The obtained results showed that the addition of fennel cake flour in protein wheat bread imparted significant improvement in nutritional constituents, moisture and hardness, compared to bread enriched with fennel seed flour and to control bread. This work shows also that fortified bread is a good source of antioxidant compounds like polyphenols beneficial for human health and thus it can be recommended as functional food for the public who are really aware about their well-being. Therefore, fennel cake residues could be processed as co-product in value-added applications such as bread making.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support from the project "Sustainable use of local agricultural resources for development of high nutritive value food products (Food)" within the National Research Programme "Sustainable use of local resources (earth, food, and transport) — new products and technologies (NatRes) (VPP2014-2017)".

REFERENCES

Alam, J., Talukder, M. U., Rahman, M. N., Prodhan, U. K., Obidul Huq, A. K. (2013). Evaluation of the nutritional and sensory quality of functional breads prepared from whole wheat and soybean flour. *Ann. Food Sci. Technol.,* **14** (2), 171–175.

Amir, I. Z., Hanida, H. S., Syafiq, A. (2013). Development and physical analysis of high fiber bread incorporated with cocoa (*Theobroma cacao* sp.) pod husk powder. *Int. Food Res. J.,* **20** (3), 1301–1305.

Anonymous (1990). *Official Methods of Analysis.* 15th edn. Washington, DC. Association of Official Analytical Chemists.

Brodowska, K. (2014). A comparison of antioxidant properties of extracts from defatted and non-defatted flax (*Linum usitatissimum*) seeds. *Albanian J. Agricult. Sci.,* **13** (2), 16–23.

Constandache, M. (2005). Effects of vegetal protein extracts to the quality of bread. *Agroalimentary Proc. Technol.,* **6** (1), 79–84.

Das, L., Raychaudhuri, U., Chkraborty, R. (2013). Herbal fortification of bread with fennel seeds. *Food Technol. Biotech*., **51** (3), 434–440.

El-Demery, M., Mahmoud, K. F., Bareh, G. F., Albadawy, W. (2015). Effect of fortification by full fat and defatted flaxseed flour sensory properties of wheat bread and lipid profile laste. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.,* **4** (4), 581–598.

Unauthenticated
Download Date | 1/24/18 11:16 AM

Giannou, V. Tzia, C., (2016). Addition of vital wheat gluten to enhance the quality characteristics of frozen dough products. *Foods,* **5** (6), 1–10.

Karaoglu, M. M., Boz, H., (2013). Improving the quality of whole wheat bread by using plant origin materials. *Czech J. Food Sci*., **31** (5), 457–466.

Kooti, W., Moradi, M., Ali-Akbari, S., Sharafi-Ahvazi, N., Asadi-Samani, M., Ashtary-Larky, D. (2015). Therapeutic and pharmacological potential of *Foeniculum vulgare* Mill: A review. *J. Herb. Med. Pharmacol*., **4** (1), 1–9.

Maneju, H., Udobi, C. E., Ndife, J. (2011). Effect of added brewers dry grain on the physico-chemical, microbial and sensory quality of wheat. *Amer. J. Food Nutr.,* **1**(1), 31–43.

Moghtader, M. (2013). Chemical composition, antimicrobial and antioxidant from the seeds and flowers of *Foeniculum vulgare* Mill. from Kerman Province. *J. Hortic. For.,* **5** (3), 37–40.

Ndife, J., Abdulraheem, L. O., Zakari, U. M. (2011). Evaluation of the nutritional and sensory quality of functional breads produced from whole wheat and soya bean flour blends. *Afr. J. Food Sci.,* **5** (8), 466–472.

Ndife, J., Obiegbunna, J., Ajaya, S. (2013). Comparative evaluation of the nutritional and sensory quality of major commercial whole-wheat breads in Nigerian market. *Adv. J. Food Sci. Technol*., **5** (12), 1600–1605.

Ngozi, A. A. (2014). Effect of whole wheat flour on the quality of wheatbaked. *Global J. Food Sci. Technol.,* **2** (3), 127–133.

Olaoye, O. A., Onilude, A. A. (2011). Microbiological, proximate analysis and sensory evaluation of baked products from blends of wheat/breadfruit flours. *Afr. J. Food Agric. Nutr. Dev*., **8**, p. 1–12.

Rather, M., Dar, B. A., Sofi, S. N., Qurishi, M. A. (2016). *Foeniculum vulgare*: A comprehensive review of its traditional use, phytochemistry, pharmacology, and safety. *Arabian J. Chem.,* **9** (Suppl. 2), 1574–1583.

Saavedra, M., Aires, A., Dias, C., Almeida, J. A., Vasconcelos, M. C. B. M. D., Santos, P., Rosa, E. A. (2015). Evaluation of the potential of squash pumpkin by-products (seeds and shell) as sources of antioxidant and bioactive compounds. *J. Food Sci. Tech*., **52** (2), 1008–1015.

Singleton, V. L., Ortofer, R., Lamyeal-Raventos, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin Ciocalteu Reagent. In: Packer, L. (Ed.). *Methods in Enzymology.* Academic Press, Orlando, pp. 152–178.

Wahidu, Z., Deli, S., Wan, N. W., Tajul, Y. A. (2014). Physicochemical and quality characteristics of cold and hot press of *Nigella sativa* L. seed oil using screw press. *J. Appl. Sci. Res.,* **10** (12), 36–45.

Weiping, H., Bookang, H. (2011). A review of chemistry and bioactivities of a medicinal spice: *Foeniculum vulgare*. *J. Med. Plants Res*., **5** (16), 3539–3600.

Yu, L., Nanguet, A. L., Beta, T. (2013). Comparison of antioxidant properties of refined and whole wheat flour and bread. *Antioxidants,* **2**, 370–383.

Yu, L., Perret, J., Wilson, J., Haley, S. (2003). Antioxidant properties of bran extracts from "Akron" wheat grown at different locations. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 1566–1570.

Received 19 October 2016
Accepted in the final form 18 October 2017

FENHEĻA (*FOENICULUM VULGARE* L.) IETEKME UZ OLBALTUMVIELU MAIZES KVALITĀTI

Fenhelis (*Foeniculum vulgare* L.) ir aromātisks augs, kas pieder *Apiaceae* dzimtai. Fenheļa sēklas ir bagātas ar aromātiskajām eļļām. Pēc eļļas iegūšanas pārstrādes procesā rodas spiedpaliekas, kuras iespējams izmantot citos produktos. Tāpēc pētījuma mērķis bija pētīt fenheļa eļļas spiedpalieku ietekmi uz olbaltumvielu maizes kvalitāti. Olbaltumvielu maizes gatavošanā fenheļa sēklas un fenheļa spiedpaliekas no eļļas ražošanas pievienotas no 1% līdz 6%. Maizes paraugiem analizēti sekojoši parametri — mitrums, krāsas izmaiņas, cietība, kopējais fenolu saturs un antiradikālā aktivitāte, kā arī aprēķināta maizes uzturvērtība. Fenheļa sēklu un spiedpalieku pievienošana būtiski ietekmē ($p < 0.05$) olbaltumvielu maizes mīkstuma krāsu un cietību, kā arī maizei ir paaugstināts kopējo fenolu saturs un antiradikālā aktivitāte. Iegūtie rezultāti parādīja, ka fenheļa spiedpaliekas var izmantot olbaltumvielu maizes ražošanā, palielinot maizes bioloģisko vērtību.

Unauthenticated
Download Date | 1/24/18 11:16 AM