



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة زيان عاشور - الجلفة

Université Ziane Achour – Djelfa

كلية علوم الطبيعة والحياة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

قسم العلوم الفلاحية والبيطرية

Département des Sciences Agronomiques et Vétérinaires

Projet de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Sciences Alimentaires

Option : Agroalimentaire et contrôle de qualité

Thème

**Activités biologiques des huiles essentielles de
"Ziziphora hispanica L"**

Présenté par : REBAI NADJET

SENGRA SOUHILA AFRA

Devant le jury composé de :

Mme SAHOULI Safia.....Président

Mme BRAHIMI Saliha.....Examineur

Mr LAHRECHE TalalPromoteur

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous tenons à remercier infiniment et profondément **ALLAH** le tout puissant pour nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et surtout la patience pour achever ce travail.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements à notre Encadreur **Dr. LAHRECHE Talal**, pour avoir accepté de nous encadrer et pour son soutien, son aide, ses remarques, ses conseils et ses orientations tout au long de ce travail. Avec nos plus sincères remerciements.

Nous tenons à remercier tout particulièrement les membres du jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Enfin, nous remercions tous ceux et celles qui nous ont guidés à bien réaliser ce travail.

DÉDICACES

Je tiens à remercier en premier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné le courage et la patience et qui a éclairé mon chemin pour achever ce travail.

À ma mère à la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore « **HADDA** ».

À mon père qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie « **MOHAMED** »

A ma petite sœur **HAFIDA** qui m'a donné toujours une très forte énergie positive.

À toute ma famille.

À tous mes amis qui ont été là pour moi quand j'en avais besoin.

À l'Âme de mon grand-père et mon grand-mère Rabbi yarhamhom.

A tous ceux qui m'ont aidé et encouragé.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

SOUHILA

DÉDICACES

J'ai terminé ce travail avec l'aide et le succès de «Dieu».

Je dédie ce travail :

À la femme la plus chère de ma vie qui m'a soutenu par ses prières et qui m'a éclairé
le chemin.

À celle qui m'a donné la force et la détermination pour continuer le chemin et a été
une raison pour continuer mes études.

À ma chère maman «**BOUZID. D**»

À mon cher père «**REBAI. M**»

À celui qui m'a soutenu moralement «**MABROUKI. F. Z**»

À toute la famille et les gens que j'aime et j'apprécie.

NADEJT

Liste des figures

Figure 1: <i>Ziziphora hispanica</i> L.....	05
Figure 2: Schéma d'un appareil d'extraction soxhlet indiquant les voies d'extraction vapeur et liquide.....	11
Figure 3 : Schéma d'un montage d'hydro distillation.....	13
Figure 4: Schéma d'un montage d'hydro-diffusion assistée par micro-ondes.....	16
Figure 5 : Effet de la teneur en éthanol sur le rendement en phénols totaux (exprimés en équivalents acide gallique, EAG), en flavonoïdes totaux (exprimés en équivalents quercétine), en acides phénoliques totaux (exprimés en acide rosmarinique) et en carvacrol obtenus par extraction d' <i>Origanum hirtum</i> avec de l'éthanol –mélange d'eau	31
Figure 6 : Effet du temps et de la température d'extraction sur le rendement en phénols totaux, exprimés en équivalents d'acide gallique (EAG), extraits d' <i>Origanum hirtum</i> avec de l'éthanol dans un rapport liquide/solide.....	35
Figure 7: Formation de radicaux libres à partir de l'oxygène.....	42

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composé majoritaire des huiles essentielles des différentes espèces du genre <i>Ziziphora</i>	08
Tableau 2 : Le point d'ébullition (P.E.) et le constant diélectrique (ϵ) des solvants les plus couramment utilisés dans l'extraction assistée par micro-ondes (EAM).....	17
Tableau 3 : Études majeures sur l'EAM des composants phénoliques et comparaison avec d'autres méthodes nouvelles et conventionnelles.....	19
Tableau 4 : Études sur de nouvelles méthodes d'extraction des composants phénoliques des plantes aromatiques et médicinales.....	21
Tableau 5 : Principaux groupements phénoliques dissous par divers solvants.....	27
Tableau 6. Principaux flavonoïdes et acides phénoliques identifiés dans les extraits obtenus par extractions successives à l'acétate d'éthyle et à l'éthanol de diverses herbes aromatiques.....	29

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

ATP : Adénosine triphosphate

AR : acide rosmarinique

CEP : Complex event processing

CO₂ : Dioxyde de Carbone

cm: Centimeter

DC : Direct Current

DPPH: 2, 2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

É : électron

EAU : extraction assistée par ultrasons

EEC : extraction d'eau sous-critique

EHPH : Extraction à haute pression hydrostatique

ERO : Espèces Réactives de l'oxygène

HPH: haute pression hydrostatique

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène

H : Heur: huile essentielle

H⁺ : Hydrogène.

H₂O : Eau distillée

MPa : unité de pression ou de contrainte valant un million de pascals (10⁶ Pa)

m : Masse en gramme de l'HE

min : Minute

m₀ : Masse en gramme de la matière végétale

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

O₂: Oxygène

O₂•⁻: Radical superoxyde

OH: Hydroxyls

OH•: Radical hydroxyls

SM : Spectrométrie de Masse

S : Solution

«T° »: Température

UV : Ultra-violet

w/w : La concentration de la solution par rapport à la quantité relative de soluté et de solvant présents

μl : microlitre

μm : micromètre

°C : Degré Celsius

% : pourcentage

±: Plus ou moins

>: Supérieur

Sommaire

REMERCIEMENTS	2
DÉDICACES	3
Liste des figures	5
Liste des tableaux.....	6
Liste des abréviations.....	7
INTRODUCTION.....	12
CHAPITRE I : ETUDE DE LA PLANTE <i>ZIZIPHORA HISPANICA L</i>	4
1. Famille des lamiacées	4
1.1. Présentation botanique et géographique.....	4
1.2. Intérêt économique Et pharmacologique Et nutritionnel	4
2. Présentation de la plante	4
3. Description botanique	4
3.1. Caractères botaniques	5
3.2. Systématique de <i>Ziziphora hispanica L</i>	5
4. Propriétés thérapeutiques de cette plante.....	6
5. Composition chimique.....	6
CHAPITRE II : TECHNIQUES D'EXTRACTION.....	10
1. Méthodes d'extraction conventionnelles	10
1.1. Extraction au Soxhlet	10
1.2. Hydro distillation	12
1.3. Macération	13
1.4. Extraction par solvant agité	13
2. Nouvelles méthodes d'extraction	14
2.1. Extraction assistée par Ultrasons.....	14

2.2. Extraction assistée par micro-ondes.....	16
2.3. Extraction par Fluide Supercritique	18
2.4. Extraction par Liquide sous Pression et Extraction à l'Eau sous-critique	20
2.5. Système de champ électrique pulsé	23
2.6. Extraction à haute pression hydrostatique.....	24
2.7. Extraction assistée par enzyme.....	24
CHAPITRE III : EFFET DES PARAMETRES D'EXTRACTION.....	27
1. Solvant d'extraction.....	27
2. PH.....	32
3. Température	33
4. Temps d'extraction	34
5. Rapport solvant/solide	36
6. Facteurs liés à la matière première	37
CHAPITRE IV : ACTIVITÉS BIOLOGIQUES DES HUILES ESSENTIELLES	40
1. Activités biologiques des huiles essentielles.....	40
2. Activité biologique.....	40
3. Activité antioxydante des huiles essentielles.....	41
3.1. Stress oxydatif	41
3. 2. Les radicaux libres	41
3.2.1. Conséquences de la présence des radicaux libres dans l'organisme.....	42
3.2.2. Source des radicaux libres	43
3.2.3. Rôle des radicaux libres	43
3.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante.....	43
4. Activité antimicrobienne des huiles essentielles	44
4.1. Méthodes d'évaluation de l'activité antimicrobienne	44

4.2. Méthode de micro atmosphère	45
5. Activité liée à la composition chimique	45
6. Facteurs influençant l'activité antimicrobienne des huiles essentielles.....	46
7. Facteurs de variabilité des huiles essentielles	46
8. Toxicité des huiles essentielles.....	47
CONCLUSION.....	49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	51
Résumé.....	70

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis les temps passés, et encore jusqu'à présent, les plantes naturelles ont joué un rôle important et varié dans la vie quotidienne afin de maintenir la sécurité et la santé des humains et d'assurer une vie convenable pour la survie de l'humanité en utilisant bon nombre de ces plantes qui sont présents dans l'environnement car ils contiennent de grands et différents composés énormes pour traiter une gamme de maladies et contiennent des activités Une grande composition biologique et chimique capable de compenser la médecine alternative pour notre temps Il existe encore une large évaluation et gestion de ces activités en réalisant plusieurs études (BRAHIMI, 2019).

De nos jours, selon l'Organisation Mondiale de la SANTE (OMS, 2008), plus de 80% de la population mondiale utilise des plantes pour traiter diverses maladies avec moins d'effets secondaires quel que soit le temps, et elles se distinguent par une grande nature botanique d'origine biologique. La plante *Ziziphora hispanica L* est considérée comme l'une des plantes médicinales dont l'Algérie bénéficie à grande échelle, notamment dans la médecine traditionnelle, et dans divers domaines (pharmacologie, parfumerie, cosmétique...) (KADA, 2018).

Le bénéfice important de cette plante est lié à ses récepteurs secondaires, notamment les composés importants et les huiles essentielles et la concentration varie d'une plante à l'autre. Par conséquent, la principale source d'huiles essentielles est les plantes aromatiques (TAIKI et BENGHARBI, 2019).

Les herbes aromatiques et médicinales sont de riches sources de polyphénols. Le romarin (*Rosmarinus officinalis*), l'origan (*Origanum vulgare* sp. *hirtum*), la sauge (*Salvia officinalis*), la marjolaine (*Majorana syriaca*) et la sarriette (*Satureja thymbra*) sont parmi les sources les plus prometteuses pour la récupération des polyphénols. Toutes ces herbes appartiennent à la famille des Lamiacées et sont utilisées comme épices ou pour la récupération d'huiles essentielles par hydro distillation. Jusqu'à aujourd'hui, leur exploitation pour la récupération des polyphénols qui pourraient être ajoutés comme antioxydants dans les aliments, les compléments alimentaires ou les cosmétiques a été très limitée. Néanmoins, les herbes séchées, ou mieux encore les résidus restant après récupération des huiles essentielles actuellement éliminées comme déchets, pourraient être extraites pour obtenir des extraits naturels riches en composés phénoliques et à forte activité antioxydante. Il convient de noter

que le seul antioxydant alimentaire naturel actuellement approuvé dans l'Union Européenne, conformément au règlement (CEE) No 2568/91 de la Commission, est un groupe spécifique d'extraits de *Rosmarinus officinalis*. Le règlement spécifie l'éthanol, l'acétone, l'hexane ou le CO₂ supercritique comme solvants autorisés pour l'extraction des composés antioxydants. Cependant, le solvant choisi pour l'extraction des polyphénols dépend de la matrice solide, c'est-à-dire de la matière première, de la polarité des composés que l'on souhaite extraire et de la pureté souhaitée des extraits. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'extraction de plantes aromatiques et médicinales pour récupérer les polyphénols en utilisant divers solvants et conditions d'extraction (OREOPOULOU et al., 2019).

Le présent travail consiste en une étude bibliographique sur « Activités biologiques des huiles essentielles de "*Ziziphora hispanica* L" » et qui est composé de 4 chapitres :

- ✚ Le premier chapitre présente un aperçu du genre *Ziziphora hispanica* L.
- ✚ Le deuxième chapitre présente un aperçu des méthodes d'extraction.
- ✚ Le troisième chapitre est relatif aux effets des différents paramètres d'extraction.
- ✚ Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des activités biologiques reconnues de *Ziziphora hispanica* L.

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PLANTE

ZIZIPHORA HISPANICA L

CHAPITRE I : ETUDE DE LA PLANTE *ZIZIPHORA HISPANICA L*

1. Famille des lamiacées

1.1. Présentation botanique et géographique

La famille des Lamiacées (Lamiacée) ou Labiées (L'abiétate) est une importante famille De plantes dicotylédones, qui comprend environ 4000 espèces et près de 210 genres répartis Dans le monde entier, mais surtout dans la région méditerranéenne. (GUIGNARD ,2001) C'est une famille très importante dans la flore d'Algérie, Ces espèces sont des plantes Herbacées ou arbrisseaux à nombreuses glandes aromatiques ; tiges quadrangulaires. Feuilles Opposées, en général simples. Fleurs irrégulières (zygomorphes), en bouquets axillaires Étagés, formant souvent des verticilles autour de la tige ; calice à 5 dents, parfois bilabié ; Corolle bilabiée, sauf chez Ajuta et Thurium, la lèvre inférieure trilobée, la supérieure bilobée. Etamines, 4 (2 chez Salvia). Fruit, 4 akènes insérés à la base du calice persistant LAMBINON et al. (2004).

1.2. Intérêt économique Et pharmacologique Et nutritionnel

Cette famille est une importante source d'huiles essentielles, d'infusion et antibiotiques Pour l'aromathérapie, la parfumerie et l'industrie des cosmétiques. On y rencontre beaucoup D'espèces cultivées comme plantes condimentaires (Sauge, thym, basilic, menthe, etc...). On y Trouve aussi des plantes ornementales (sauge, lavande, etc...) LAMBINON et al. (2004).

2. Présentation de la plante

« *Ziziphora hispanica L* » est une plante aromatique très odorante appartenant à la famille des Lamiacées (Figure 1). Elle a une forte saveur et une odeur très intense, fraîche, pénétrante, agréable, semblable à celle de la menthe pouliot. Les parties aériennes séchées de cette plante sont fréquemment utilisées en arts culinaires et en médecine traditionnelle (SEZIK et TUMEN, 1986; ZARGARI, 1995).

3. Description botanique

En Turquie, Afghanistan, Iraq et en Iran, le genre "*Ziziphora*" pousse à l'état spontané et regroupe 5 espèces, à savoir; *Ziziphora capitata L.*, *Ziziphora clinopodioides Lam.*, *Ziziphora persica Bunge.*, *Ziziphora tenuior L.* et *Ziziphora taurica Boiss.* Cette dernière, regroupe 2 sous-espèces: *Ziziphora taurica* subsp. *Cleonioides* et *Ziziphora taurica* subsp. *taurica* (RECHINGER ,1982 ; BASER ,2002).



Figure 1: *Ziziphora hispanica* L (HOMRANI BAKALI, 2015)

3.1. Caractères botaniques

En Algérie, ce genre de petite lamiacée est représenté par 3 espèces, à savoir; *Ziziphora tenuiflora* L. (Desf.), *Ziziphora capitata* L et *Ziziphora hispanica* L. Cette dernière pousse annuellement à l'état spontané dans les régions Ibéro-Mauritaniennes et au niveau des prairies arides QUEZEL et SANTA (1963).

Ziziphora hispanica L est une petite plante annuelle très rameuse, à tige dressée. Les feuilles sont ovales, lancéolées, identiques à bord ciliées. Alors que les inflorescences spiciformes (en forme d'épi) formées de verticillastres superposées pauciflores sont de couleur violette avec une corolle tubuleuse, longue et rétrécie à lobes très courts QUEZEL et SANTA (1963).

3.2. Systématique de *Ziziphora hispanica* L

Selon QUEZEL et SANTA (1963), TUTIN (2001) et GUIGNARD et DUPONT (2004), *Ziziphora hispanica* L occupe la classification suivante :

Règne : Végétal

Embranchement : Phanérogames ou Spermaphytes

Sous-embranchement : Angiospermes

Classe : Dicotylédones

Sous-classe : Astéridées

Ordre : Lamiales.

Famille : Lamiacées (Labiées)

Genre : *Zizyphora*

Espèce : *Zizyphora hispanica* L

Nom vernaculaire (BOULLARD, 2001) :

- **En Français** : La menthe pouliot des lieux secs.
- **En Arabe** : Fliou.

4. Propriétés thérapeutiques de cette plante

Zizyphora est largement utilisée en phytothérapie pour ses vertus apéritives, carminatives, antiseptiques, antipyrétiques, anti diarrhéiques, antitussifs et anti-rhume OZEL et al. (2005). OZTURK et al. (1995) rapportent que cette plante est dotée de propriétés sédatives, antispasmodiques et stomachiques. De plus, MERAL et al. (2002) ; SALEHI et al. (2005) rapportent que *Zizyphora* a plusieurs utilisations en médecine traditionnelle et possédé une activité antioxydant approprié

5. Composition chimique

Très peu d'études qui ont été menées sur l'analyse chimique des huiles essentielles des différentes espèces du genre *Zizyphora*. Cependant, elles permettent toutes d'avancer une prédominance de la pulégone (Tableau 1).

Les premiers travaux réalisés par SEZIK et al. (1991) rapportent que l'huile Essentielle de *Z. tenuior* est caractérisée par une richesse en pulégone, de l'ordre de 87,1%. L'analyse chimique de l'huile essentielle de *Z. taurica subsp Cleonioides*, espèce endémique de Turquie, révèle des pourcentages élevés en pulégone (81,9%), suivi de limonène (4,5%) et de pipériténone (2,3%) MERAL et al. (2002).

Alors que, SALEHI et al. (2005), rapportent que l'huile essentielle de *Z. clinopodioides subsp rigida*, poussant à l'état spontané en Iran, contient une forte teneur en pulégone (45,8%). D'autres composés sont également présents en quantités appréciables: la pipériténone (17,4%), lep-Menth-3-en-8-ol (12,5%), le thymol (8,0%), le 1,8-cinéole (2,7%), le néo-menthol (2,1%), la menthone (1,8%), l'iso menthol (1,6%), le pipéritone (1,4%) et le D- germacrène (1,1%).

En outre, Les huiles essentielles de *Z. clinopodioides*, poussant à l'état spontané en Turquie, est caractérisée par une prédominance des composés suivants : le 1,8-cinéole (7,4%), le menthol (8,9%), le menthone (17,1%), l'isomenthone (8,0%) et la pulégone (33%) SCHULZ et al. (2005).

Enfin, OZEL et al. (2005) ont déterminé la composition chimique de l'huile essentielle de *Z. taurica subsp taurica*, récolté en Turquie. La pulégone est également le composé majoritaire avec une teneur de (37,20%). D'autres composés sont également identifiés: le cis-carvéol (8,2%), le trans-carvéol (6,9%), la verbénone (4,1%), le bornéol (3,7%), le cis-verbéol (3,5%), l'oxyde de limonène (3,2%), l' α -pinène (2,5%), le menthofuranone (2,5%) et le carvacrol (2,3%).

Par contre, la caractérisation de l'huile essentielle de *Ziziphora hispanica* a fait l'objet d'un seul travail effectué par VELASCO NEGUERUELA et MATA RICO en 1986. L'étude menée par ces auteurs sur l'huile essentielle de cette plante récoltée en Espagne, révèle une grande richesse en pulégone soit entre 64,5 et 76,7%, suivi de pipériténone (11,7 - 16,7%). Ces auteurs avancent également l'existence d'autres composés, à savoir: isopulégol, trans-isopipériténol, -Cadinène et le cis-néroli dol (BEKHECHI, 2009).

Tableau 1 : Composé majoritaire des huiles essentielles des différentes espèces du genre *Ziziphora* (Synthèse personnelle).

Différentes espèces du genre <i>ziziphora</i>	Composé majoritaire (%)	Références
<i>Z .hispanica</i>	Pulégone (64 ,5 -76,7)	VELASCO NEGUERUELA et MATA RICO en 1986.
<i>Z. clinopodioides rigida</i>	Pulégone (45 ,8)	SALEHI et al. (2005)
<i>Z. tenuior</i>	Pulégone (87,1)	SEZIK et al. (1991)
<i>Z. taurica subsp. taurica,</i>	Pulégone (37,20)	OZEL et al. (2005)
<i>Z. taurica subsp. Cleonioides</i>	Pulégone (81 ,9)	MERAL et al. (2002).
<i>Z. clinopodioides</i>	Pulégone (33)	SCHULZ et al. (2005).

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'EXTRACTION

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'EXTRACTION

1. Méthodes d'extraction conventionnelles

L'extraction de polyphénols, d'acides phénoliques et d'autres ingrédients bioactifs à partir de plantes a été étudiée par de nombreux chercheurs. Les méthodes conventionnelles sont basées sur l'extraction solide-liquide avec divers solvants. Les principes de ces méthodes et les paramètres qui les affectent, ainsi qu'une comparaison relative entre eux, ont été enregistrés dans plusieurs critiques (WANG et WELLER, 2006 ; STALIKAS, 2007 ; DAI et MUMPER, 2010 ; IGNAT et al., 2011 ; AZMIR et al., 2013 ; AZWANIDA, 2015). Les procédés classiques présentent des inconvénients importants, notamment en termes de temps d'extraction long et de quantités relativement importantes de solvants organiques utilisés. Cependant, ils sont encore plus utilisés, du moment qu'ils ont été étudiés, en termes d'optimisation de leurs conditions et en termes d'application à l'échelle industrielle (OREOPOULOU et al., 2019).

1.1. Extraction au Soxhlet

L'appareil d'extraction Soxhlet a été inventé en 1879 par Franz Von Soxhlet (Figure 2). Cet appareil est utilisé principalement en chimie afin de dissoudre les espèces peu solubles des matrices solides. Il permet un fonctionnement non surveillé et non géré tout en recyclant efficacement une petite quantité de solvant pour dissoudre une plus grande quantité de matière (OREOPOULOU et al., 2019).

L'extraction au Soxhlet reste à la fois la méthode la plus courante pour l'isolement des composés bioactifs à partir des plantes et la méthode de référence pour évaluer les performances d'autres méthodes innovantes dans de nombreuses études (BIMAKR et al., 2011 ; DA PORTO et al., 2013 ; REDFERN et al., 2014). Les solvants utilisés pour l'extraction doivent être choisis en fonction des propriétés appropriées telles que le coefficient de distribution, la sélectivité, la solvation, la capacité de récupération, densité, tension interfaciale, et la réactivité chimique. Un Co solvant est parfois ajoutée pour augmenter la polarité de la phase liquide. L'extraction au Soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matrice et de la taille des particules car la diffusion peut limitée l'extraction (OREOPOULOU et al., 2019).

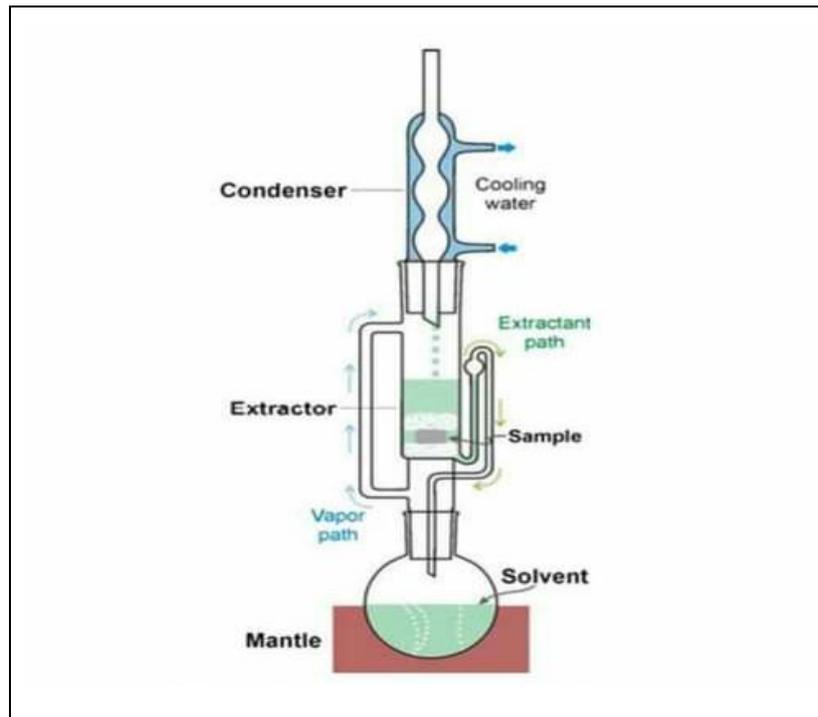


Figure 2 : Schéma d'un appareil d'extraction Soxhlet indiquant les voies d'extraction vapeur et liquide (DANIEL et al., 2006).

L'extraction conventionnelle au Soxhlet présente des avantages très intéressants. Tout d'abord, l'échantillon est en contact à plusieurs reprises avec du solvant frais, ce qui facilite l'équilibre de transfert. Le système reste à une température d'extraction relativement élevée sous l'effet de la chaleur appliquée au ballon de distillation (chauffe ballon), atteignant dans une certaine mesure la cavité d'extraction. De plus, l'extraction ne nécessite pas de filtration. En outre, il est simple, non coûteux et peut extraire plus de masse d'échantillons que les autres méthodes conventionnelles alternatives (OREOPOULOU et al., 2019 ; DANIEL et al., 2006). Cependant, ce dispositif d'extraction présente certains inconvénients. Parmi ces inconvénients, l'extraction au Soxhlet nécessite un temps d'extraction relativement long (6h minimum) et une grande quantité de solvant. De plus, aucune agitation ne doit être réalisée dans ce dispositif afin d'accélérer le processus d'extraction. Enfin, la décomposition thermique des composés cibles est possible car l'extraction se produit généralement au point d'ébullition du solvant pendant une longue période (LUQUE DE CASTRO et PRIEGO-CAPOTE, 2010).

C'est pourquoi cette méthode d'extraction traditionnelle au Soxhlet a fait l'objet d'amélioration et d'adaptation avec des technologies innovantes afin de minimiser ses inconvénients et améliorer ses performances car elle reste une méthode d'extraction très

répandue dans le domaine de l'extraction végétale (OREOPOULOU et al., 2019 ; LUQUE DE CASTRO et PRIEGO-CAPOTE, 2010).

1.2. Hydro distillation

L'hydro distillation est une méthode traditionnelle d'extraction de composés bioactifs, en particulier d'huiles essentielles (MILOS et al., 2002 ; DORMAN, 2013) à partir de plantes (figure 3). Les solvants organiques n'interviennent pas et peuvent être réalisés avant la déshydratation des matières végétales. L'hydro distillation implique trois processus physico-chimiques principaux ; hydro diffusion, hydrolyse et décomposition par la chaleur (AZMIR, 2013). A haute extraction température, certains composants volatils peuvent être perdus. Cet inconvénient limite son utilisation pour extraire un composé réfractaire (OREOPOULOU et al., 2019).

Selon VANKAR et al. (2004), il existe trois types d'hydro distillation : la distillation de l'eau, la distillation à la vapeur d'eau et la distillation à la vapeur. Dans l'hydro distillation, la matière végétale est d'abord emballée dans un compartiment fixe, puis de l'eau est ajoutée en quantité suffisante et enfin portée à ébullition. Alternativement, de la vapeur directe est injectée dans le matériel végétal. L'eau chaude et la vapeur agissent comme les principaux facteurs d'influence pour libérer les composés bioactifs des tissus végétaux. Le refroidissement indirect par l'eau condense le mélange de vapeur d'eau et d'huile. Le mélange condensé s'écoule du condenseur vers un séparateur, où l'huile et les composés bioactifs se séparent automatiquement de l'eau (SILVA et al., 2005).

Le processus d'hydro distillation peut générer de grands volumes de fluide mère. Outre le problème de l'élimination des déchets, ce fluide représente une valeur supplémentaire due aux phénols hydrosolubles (OREOPOULOU et al., 2019). ROCHA-GUZMAN et al. (2007) ont rapporté que l'extrait d'acétate d'éthyle des liqueurs mères obtenues à partir de l'hydro distillation de l'origan pourrait être supérieur à l'acide ascorbique et au butylhydroxytoluène lorsqu'il est utilisé à des concentrations élevées. De plus, le résidu solide du processus d'hydro distillation est généralement éliminé, bien qu'il soit une riche source de composés antioxydants (BEN FARHAT et al., 2014 ; MENDEZ-TOVAR et al., 2015 ; TSIMOGIANNIS et al., 2016; WOLLINGER et al., 2018). Le traitement des matières résiduelles humides (herbe et eau) restant après le processus d'hydrodistillation pourrait conduire à des extraits riches en acides phénoliques, tirant pleinement parti des déchets du processus (OREOPOULOU et al., 2017).

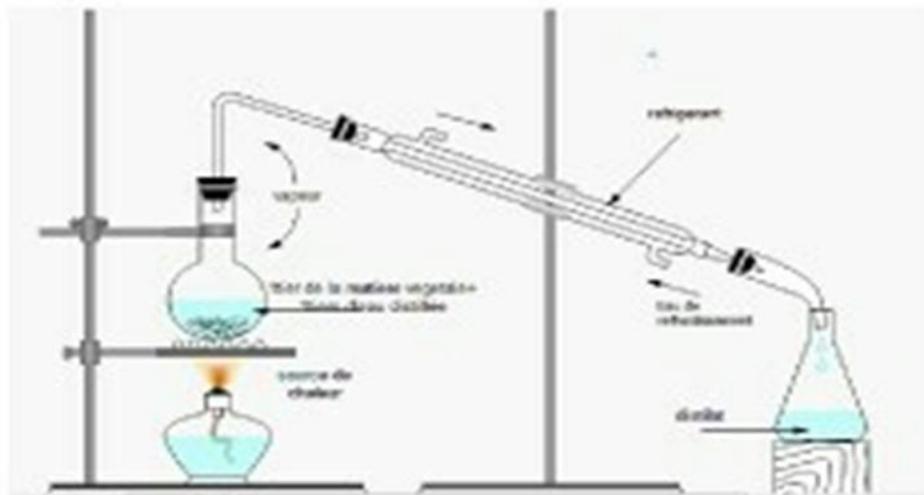


Figure 3: Schéma d'un montage d'hydrodistillation (MAILBI et MANSOUR, 2018).

1.3. Macération

La macération est devenue populaire car il s'agit d'un moyen simple et peu coûteux d'extraire les composés phénoliques. Dans ce processus, le matériel végétal, entier ou broyé, est placé dans un récipient fermé, ainsi que le solvant. Le broyage du matériel végétal en petites particules est utilisé pour augmenter la surface de contact afin d'avoir un bon mélange avec le solvant. Le système est laissé au repos à température ambiante pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, avec une agitation occasionnelle de temps en temps. Le mélange est ensuite filtré mais le marc (résidu solide) est pressé pour récupérer une grande partie des solutions occluses. Le liquide obtenu est séparé des impuretés par filtration puis évaporé et concentré (OREOPOULOU et al., 2019).

1.4. Extraction par solvant agité

L'extraction par solvant agité est un procédé conçu pour séparer les composants solubles en les transférant d'une matrice solide perméable insoluble (plante) vers un solvant organiques liquide (OREOPOULOU et al., 2019).

Selon GERTENBACH et al. (2001), quatre étapes de transfert de masse sont impliquées, mais la diffusion du soluté dissous dans le solide est l'étape limitante : Initialement, les particules solides de la plante sont gonflées en raison de la sorption du solvant de la phase solide. La sorption est causée par des forces osmotiques, par des phénomènes capillaires et

par la dissolution d'ions dans les cellules. La deuxième étape implique la dissolution des solutés, par exemple des polyphénols, dans le solvant. A ce stade, un pourcentage des polyphénols des cellules, qui ont été endommagés par le prétraitement de la plante, c'est-à-dire la coupe, le broyage ou la congélation, sont extraits directement par lavage. Dans certaines extractions, la dissolution par hydrolyse d'une fraction qui peut être physiquement insoluble peut également se produire.

Les facteurs qui peuvent influencer le processus d'extraction (développés plus en détail dans le chapitre suivant) sont la composition du solvant, la température d'extraction, le pH, le rapport solide-liquide, la granulométrie de la plante et/ou le nombre d'étapes nécessaires pour compléter l'extraction en obtenant le rendement d'extraction plus élevé et la teneur phénolique plus élevée (OREOPOULOU et al., 2019). Bien que l'extraction liquide-solide soit appliquée depuis de nombreuses années pour isoler les composants bioactifs de divers matériaux végétaux (BANDONIEN et al., 2000; MOURE et al., 2001; SHI et al., 2003), de nombreuses études récentes se sont concentrées sur la définition des conditions de fonctionnement optimales (CACACE et al., 2003; LIYANA-PATHIRANA et al., 2005 ; BUCIEC-KOJIEC et al., 2007; PINELO et al., 2008).

2. Nouvelles méthodes d'extraction

Récemment, il y a eu une demande croissante pour de nouvelles techniques d'extraction qui sont respectueuses de l'environnement, plus rapides et plus efficaces que les méthodes d'extraction traditionnelles (OREOPOULOU et al., 2019). Il existe de nombreuses publications et revues qui commentent et comparent les méthodes innovantes d'extraction des plantes aromatiques et médicinales entre elles ou avec les méthodes conventionnelles (PINELO et al., 2008; AZMIR et al., 2013 ; CARVALHO COSTA et al., 2015 ; CHEMAT et al., 2015 ; ROSELLO´-SOTO et al., 2015). Bien que ces méthodes présentent de nombreux avantages pour l'extraction de biomolécules de différentes plantes, principalement en ce qui concerne le temps d'extraction, la consommation de solvant, les rendements d'extraction et la reproductibilité, une évaluation précise des coûts de production doit être effectuée pour les exploiter à un niveau industriel (OREOPOULOU et al., 2019).

2.1. Extraction assistée par Ultrasons

Selon VINATORU et al. (2001), le mécanisme d'extraction par Ultrasons implique l'utilisation d'Ultrasons à des fréquences allant de 20 à 2000 kHz et de deux types de phénomènes physiques: la diffusion à travers les parois cellulaires et le lavage du contenu

cellulaire une fois les parois brisées. La réduction de la taille du matériel végétal augmentera le nombre de cellules directement exposées à la cavitation induite par les Ultrasons. Les Ultrasons peuvent faciliter le gonflement et l'hydratation et ainsi provoquer un élargissement des pores de la paroi cellulaire. Cela améliore le processus de diffusion et donc le transfert de masse. En raison de la cavitation, les cellules du matériel végétal sont fortement perturbées. Ces petites particules ont tendance à poser des problèmes lors de la séparation solide-liquide (OREOPOULOU et al., 2019).

D'après TIWARI et al. (2015), l'extraction assistée par Ultrasons (EAU) peut être bénéfique au processus d'extraction de plusieurs façons :

- Amélioration du rendement d'extraction ;
- Amélioration des taux d'extraction avec ou sans l'utilisation de solvants ;
- Offrir la possibilité d'utiliser des solvants alternatifs, généralement reconnus comme sûrs (GRAS) en améliorant leur performance d'extraction ; et
- Amélioration de l'extraction des composants sensibles à la chaleur dans des conditions qui auraient autrement de faibles rendements.

L'EAU semble être une technique efficace pour l'extraction des composés phénoliques des plantes. De nombreuses études ont été menées sur l'extraction d'acides phénoliques, comme l'acide carnosique et rosmarinique de *Rosmarinus officinalis* (ALBU et al., 2004 ; PANIWNYK et al., 2009 ; ZU et al., 2012 ; RODRIGUEZ-ROJO et al., 2012 ; BERNATIONIENE et al., 2016). Toutes ces études ont conclu à une augmentation du contenu phénolique lorsque l'EAU était réalisée à l'éthanol et à des intervalles de 15 à 45 minutes, c'est-à-dire beaucoup plus rapidement que dans les méthodes d'extraction conventionnelles.

DA PORTO et al. (2013) et CARRERA et al. (2012) reportent que par rapport aux méthodes d'extraction conventionnelles, l'EAU a produit des récupérations similaires des composés phénoliques présents dans le raisin (composés phénoliques totaux, anthocyanes totaux et tanins condensés), mais en un temps d'extraction plus court de 6 à 30 minutes et avec une consommation de solvant plus faible.

Certains chercheurs tel que WANG et al., (2008), VETAL et al., (2013), PRAKASH MARAN et al., (2013), RAMIEC et al., (2015), AHMAD et al., (2015) ou encore GARCIA-CASTELLO et al., (2015) se concentrent sur l'optimisation de l'EAU et reportent que les

conditions opératoires, telles que le temps, la température, la puissance ultrasonique et la fréquence, doivent être déterminées avec précision afin d'obtenir des rendements maximaux en composés phénoliques. Par exemple, l'optimisation de l'EAU des composés phénoliques de la Marjolaine à 35°C/10min permet l'observation d'une augmentation de l'acide rosmarinique, de la lutéoline-7-O-glucoside, de l'apigénine-7-O-glucoside, de l'acide caféique, de l'acide carnosique, du carnosol et des composés phénoliques totaux (jusqu'à 98%) par rapport aux méthodes conventionnelles (HOSSAIN et al., 2012).

2.2. Extraction assistée par micro-ondes

Les micro-ondes sont des champs électromagnétiques dans la gamme de fréquences de 300MHz à 300GHz. Selon ALUPULUI et al. (2012), le mécanisme d'extraction assisté par micro-ondes (EAM) implique trois étapes séquentielles : premièrement, la séparation des solutés des sites actifs de la matrice solide sous une température et une pression accrues ; deuxièmement, la diffusion du solvant à travers la matrice solide ; et enfin, la libération des solutés de la matrice vers le solvant (figure 4).

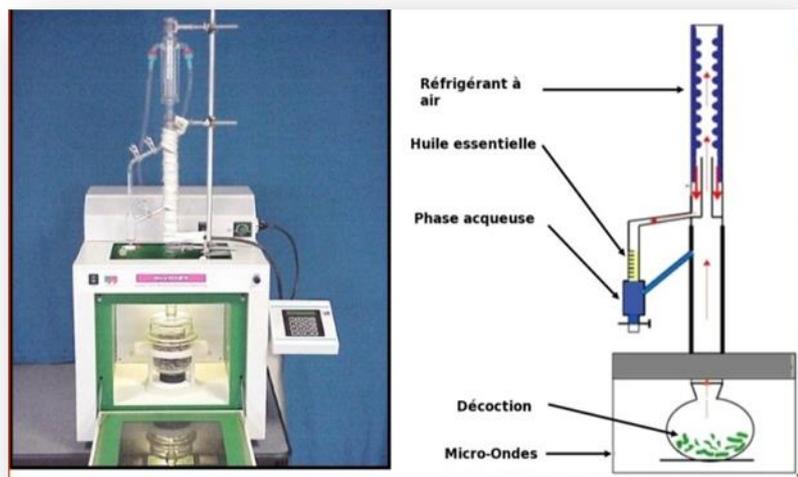


Figure 4: Schéma d'un montage d'hydro-diffusion assistée par micro-ondes (MAILBI et MANSOUR, 2018).

Pour chauffer rapidement sous l'effet du rayonnement micro-ondes, le solvant doit avoir un constant diélectrique élevée (qui mesure l'efficacité avec laquelle l'énergie micro-ondes absorbée peut être convertie en chaleur à l'intérieur d'un matériau lorsqu'un champ électrique

est appliqué) (MANDAL et al., 2007). Les constantes diélectriques des solvants les plus couramment utilisés dans l'EAM sont indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Le point d'ébullition (P.E.) et le constant diélectrique (ϵ) des solvants les plus couramment utilisés dans l'extraction assistée par micro-ondes (EAM) (OREOPOULOU et al., 2019).

Solvant	P. E. (°C)	ϵ (à 20 °C)
Eau	100.0	80.1
Acetonitrile	82.0	37.5
Methanol	64.7	32.7
Ethanol	78.3	24.5
Acetone	56.0	20.7
Isopropanol	82.6	17.9
Hexane	68.0	1.89

En raison des valeurs de ces constantes, l'eau s'avère être le meilleur solvant pour le EAM, et son ajout peut être exploité pour augmenter les indices de polarité d'autres solvants couramment employés pour l'extraction de composés bioactifs végétaux (éthanol, méthanol, acétone), puis pour augmenter la constante diélectrique du mélange (OREOPOULOU et al., 2019). Par conséquent, l'efficacité de l'extraction des composés phénoliques, en utilisant des mélanges d'acétone ou de méthanol avec de l'eau, a été améliorée par rapport à une méthode conventionnelle à reflux à 90°C. Au contraire, le EAM avec de l'eau seule s'est avéré plus performant et a donné des quantités réduites ou similaires de composés phénoliques par rapport à la méthode conventionnelle, probablement dû à un effet de surchauffe localisé (PROESTOS et KOMAITIS, 2008).

L'acétone, un solvant transparent aux micro-ondes, s'est avéré être un bon choix pour extraire les composés phénoliques des tissus végétaux lorsque les micro-ondes sont utilisées. Cela peut être attribué à la meilleure absorption de l'énergie des micro-ondes, qui augmentent la température à l'intérieur des cellules végétales, ce qui entraîne la rupture des parois

cellulaires et la libération des composés dans le solvant environnant (PROESTOS et KOMAITIS, 2008).

Parce qu'EAM est une méthode efficace, des tentatives sont faites pour le combiner avec des solvants verts. La solution aqueuse de polyéthylène glycol s'est avérée être un solvant vert alternatif possible dans le EAM des flavones et des composés coumariniques des plantes médicinales (ZHOU et al., 2011).

Il a été prouvé que l'EAM améliore les rendements d'extraction et raccourcit le temps d'extraction (OREOPOULOU et al., 2019). Le Tableau 3 énumère quelques enquêtes représentatives des études EAM, ainsi que des études comparatives à l'extraction assistée par ultrasons (EAU) ou au solvant extraction conventionnelle (SEC).

2.3. Extraction par Fluide Supercritique

Lors de l'extraction au dioxyde de carbone (CO₂) supercritique, une circulation de gaz fermée est divisée en deux catégories : haute et basse densité de gaz. A des densités de gaz élevées, dans une plage de pression allant de 90 à 5000 bars, le dioxyde de carbone met en solution les substances à extraire. Aux faibles densités de gaz, correspondant à des pressions de 40 à 70 bars, ce pouvoir dissolvant est perdu, l'extrait précipite et le gaz est régénéré (OREOPOULOU et al., 2019).

Tableau 3 : Études majeures sur l'EAM des composants phénoliques et comparaison avec d'autres méthodes nouvelles et conventionnelles (OREOPOULOU et al., 2019).

Matériel	Méthode	Paramètres	Résultats	Références
The noir	EAM	450–600-900W/30–210s	La concentration en phénols est plus élevée après 90s d'irradiation MW à 900W.	Spigno et De Faveri (2009)
The vert	Comparisons (EEC_EAM)	450–600-900W/30–210s	EAM à 100°C plus efficace pour les acides hydro cinnamiques.	Nkhili et al. (2009)
		EAM: 600W/80-100°C/60min	EAM à 80°C préserve mieux les flavanols thermosensibles.	
Feuillet de romarin	Comparaison (ECS_EAM_EAU) et prétraitement des plantes (désuillées et broyées; plantes désuillées et fraîches	ECS: Eau ou Et OH/40°C/4h	Le double prétraitement, désuilage par EAM et broyage est indispensable pour s'affranchir des limitations internes de transfert de masse	Rodríguez-Rojo et al. (2012)
		EAM: 250W/7min		
		EAM: 24kHz/400W /7min/ 40°C		
Feuillet de Pistacia lentiscus	Comparisons (ECS_EAM_EAU)	ECS:60% Et OH/60°C/2h	Le EAM a montré un rendement total en flavonoïdes supérieur de 10 % et un rendement en tanins condensés supérieur de 10 % à 30 %, par rapport aux Émirats arabes unis et au ECS	Dahmoune et al. (2014)
		EAM: 46% Et H/500W/ 60s		
		EAM:20kHz/ 27°C/15min		
Feuillet de romarin	Comparaison (EAM, EAU)-divers solvants	EAM: 19,5 kHz/140W	L'éthanol et l'acétone ont augmenté le rendement en phénol. Une teneur élevée en AR (6,8 % de l'extrait sec) a été obtenue dans Et OH sous EAM	Bellumori et al. (2016)
<p>EAM, Extraction assistée par micro-ondes ; EAU, extraction assistée par ultrasons ; EEC, extraction d'eau conventionnelle ; ECS, extraction conventionnelle par solvant ; RE, rendement d'extraction ; CPT, contenu phénolique total ; AR, acide rosmarinique.</p>				

L'extraction au CO₂ supercritique trouve un large éventail d'applications dans les épices, les herbes et autres matières végétales (CATCHPOLE et al., 2002 ; YANG et al., 2002 ; MARONGIU et al., 2004 ; CAMPOS LMAS et al., 2005 ; BLEVE et al., 2008). La concentration totale d'antioxydants dans les extraits de romarin obtenus par extraction au fluide supercritique (EFS) variait de 8,68% à 40,89% (v/v), tandis que les rendements d'extraction variaient de 3,3% à 6,5% (v/v) (CARVALHO et al., 2005; HERRERO et al., 2010; SAÑCHEZ-CAMARGO et al., 2014).

Pour concevoir et développer un procédé EFS pour les plantes aromatiques et médicinales avec du CO₂ (éventuellement avec de l'éthanol ou de l'eau comme Co-solvant), il faut étudier et optimiser les paramètres suivants : la solubilité de la substance d'intérêt, la sélectivité du solvant pour cette substance par rapport aux autres extraites simultanément, le profil d'extraction et la manière de séparer la substance d'intérêt de l'extrait total (BERTUCCO et al., 2008). Les paramètres opérationnels pour extraire les composés antioxydants de certaines plantes aromatiques sont présentés dans le Tableau 4.

L'EFS présente plusieurs avantages, comme celui de conduire, dans des conditions appropriées, à des extraits plus purs que ceux obtenus par une extraction conventionnelle en une seule étape, avec peu ou pas de solvants organiques (OREOPOULOU et al., 2019). D'autre part, en raison de la sélectivité du processus d'extraction, les extraits très concentrés ne contiennent pas une quantité élevée de tous les composés phénoliques. HERRERO et al., (2010) reportent que l'utilisant de l'éthanol comme Co-solvant pour la EFS a donné un extrait contenant 37,8 % (v/v) de di-terpènes (carnosol et acide carnosique), mais la teneur en acide rosmarinique était inférieure à la limite de quantification.

2.4. Extraction par Liquide sous Pression et Extraction à l'Eau sous-critique

Selon OREOPOULOU et al., (2019), l'extraction liquide sous pression (ELP), également appelée extraction accélérée par solvant, est une technique d'extraction utilisant des solvants organiques et aqueux à température et pression élevées, de manière à rester liquides au-delà de leur point d'ébullition normal.

Tableau 4 : Études sur de nouvelles méthodes d'extraction des composants phénoliques des plantes aromatiques et médicinales (OREOPOULOU et al., 2019).

Matériel	Méthode	Paramètres	Résultats	Références
Feuilles de menthe verte (<i>Mentha spicata</i> L.)	Comparaison (EFS_ES)	EFS:100 300bar/40– 60°C/30- 90min	ES avait un RE brut plus élevé. EFS avait plus de composés flavonoïdes principaux avec des concentrations plus élevées. L'RE le plus élevé a été atteint à 200 bars, 60 ° C et 60 min	Bimakr et al. (2011)
		ES: Et OH- Me OH-PE/ 6h		
Romarin (<i>R.officin alis</i>)	Comparaison (EFS, ELP, PEEL)	EFS:100– 400bar/40°C/ 5h	ELP, utilisant de l'éthanol ou de l'eau, à des températures douces à élevées (100#200) °C, a fourni le rendement d'extraction plus élevé et la plus grande quantité d'antioxydants extraits	Herrero et al. (2010)
		ELP:50– 200°C/59min		
		PEEL:80bar/ 200°C/20min		
Résidus de mûre (<i>Rubus fruticosus</i> L.)	ELP	EtOH:Eau50 %/100°C	Les mélanges de solvants à polarité modérée à haute température sont plus efficaces que le CSE pour extraire les composés phénoliques	Machado et al. (2015)
Sarriette d'été	Comparaison (MAC, ES, EAU, EAM, EEC)	MAC:96%Et OH/22°C/7d ays	CPT (mg GAE/g): EEC (151.54)> ; EAM (147.21)> EAU (132.40)>MAC (125.34)> ES (119.28)	Maskovitéc et al. (2017)
		ES:96%EtO H/8h		
		EAU: 96% EtOH/40kHz /216W/30mi n		
		EAM: 96% EtOH/600W/ 30min		
		EEC:Eau/40 bar/140°C/30 min		
<p>EFS Extraction par fluide supercritique ; ES, extraction Soxhlet ; ELP, extraction liquide sous pression ; PEEL, formation de particules d'extraction d'eau en ligne ; EEC, extraction d'eau sous-critique ; MAC, macération; EAU, extraction assistée par ultrasons ; EAM, extraction assistée par micro-ondes ; RE, rendement d'extraction ; CPT, contenu phénolique total.</p>				

Cette augmentation de la température améliore sa cinétique et permet des extractions plus efficaces alors qu'une pression élevée facilite le processus d'extraction (OREOPOULOU et al., 2019). L'eau, le méthanol, l'acétone et l'hexane sont les solvants couramment utilisés dans l'extraction liquide sous pression, à une température comprise entre 75°C et 150°C et à une pression de 10,4 MPa. La pression exercée entraîne un contact accru entre le solvant et l'échantillon, et la température élevée contribue à rompre les liaisons des composants phénoliques avec la matrice. Lorsque la quantité de solvant qui pénètre dans les cellules augmente avec le chauffage, elle génère une pression interne accrue dans la cellule et pousse les composants dissous vers l'extérieur de la cellule à travers les pores de la paroi cellulaire. Ce type d'extraction a été proposé pour extraire les composés photochimiques des plantes médicinales et des sources végétales. (LUTHRIA et al., 2008; MUSTAFA et al., 2011 ; HOSSAIN et al., 2012 ; WIJNGAARD et al., 2012).

Lorsque le solvant utilisé est l'eau, la technique décrite précédemment est connue sous le nom d'extraction à l'eau sous-critique (EEC). L'eau qui reste sous sa forme liquide dans la plage de température comprise entre 100°C et 374°C dans des conditions de pression élevée (généralement jusqu'à 10 bars) a des caractéristiques et une constante diélectrique uniques, ce qui l'aide à solubiliser efficacement les composés qui sont modérément ou même peu solubles dans l'eau à température ambiante. En revanche, la solubilité des composés, qui sont bien solubles dans l'eau à température ambiante, ne change pas de manière significative lorsque l'eau est portée à l'état sous-critique (OREOPOULOU et al., 2019).

Plusieurs études ont présenté des approches systématiques pour optimiser le processus d'ELP et EES pour la collecte de composants phénoliques et pour comparer les rendements des techniques discutées précédemment avec les techniques conventionnelles. (PINEIRO et al., 2001 ; KRONHOLM et al., 2004 ; KING et al., 2006 ; LUTHRIA et al., 2006 ; CHEN et al., 2007 ; HARTONEN et al., 2007 ; LUTHRIA et al., 2007). En général, l'utilisation de ces méthodes offre un certain nombre d'avantages par rapport aux techniques d'extraction traditionnelles, notamment des temps d'extraction réduits, une meilleure qualité des extraits (principalement pour les huiles essentielles), des coûts d'extraction des solvants plus faibles, une technique plus respectueuse de l'environnement et une sélectivité ajustable qui peut être facilement modifiée en ajustant la température d'extraction (OREOPOULOU et al., 2019). Le tableau 3 présente quelques résultats d'application du PLE pour la récupération des polyphénols de plantes aromatiques ou leur comparaison avec d'autres méthodes.

2.5. Système de champ électrique pulsé

L'objectif des applications du CEP est de rendre les membranes cellulaires perméables afin d'améliorer le transfert des composants de l'intérieur des cellules (GUDERJAN et al., 2007). Différents exemples et avantages du traitement par champ électrique pulsé (CEP) pour améliorer l'extraction des composés bioactifs (antioxydants, tocophérols, polyphénols et phytostérols) d'un certain nombre de fruits, de légumes et de déchets agricoles ont été rapportés (CORRALES et al., 2008 ; LOPEZ et al., 2008).

Le traitement par CEP consiste à imposer une tension pour générer des impulsions de courant continu (DC) pendant des périodes très courtes, de l'ordre de la microseconde à la milliseconde, à un matériau placé entre deux électrodes. La tension appliquée entraîne la création d'un champ électrique, dont l'intensité dépend de la valeur de la tension appliquée et de la distance entre les électrodes (RAJHA et al., 2014).

L'obtention d'une perméabilité irréversible des cellules permet un transfert de masse important qui améliore considérablement les processus tels que le séchage, la condensation et l'extraction, ce qui permet d'obtenir des rendements plus élevés, des temps de traitement plus courts et donc une consommation d'énergie plus faible (VOROBIEV et al., 2008).

CORRALES et al. (2008) ont examiné la faisabilité de différentes technologies émergentes telles que la haute pression hydrostatique (HPH), la CEP et l'EAU comme méthodes d'extraction potentielles de substances bioactives à partir de sous-produits du raisin. L'application de la technologie CEP a multiplié par quatre l'activité antioxydante des extraits par rapport à l'extraction témoin, tandis que la HPH l'a multipliée par trois et l'EAU par deux. Alors que PUERTOLAS et al. (2013) ont étudié l'influence du traitement CEP sur le rendement d'extraction de la thé anthocyanine de la pomme de terre à chair violette à différents temps et températures d'extraction en utilisant l'eau et l'éthanol comme solvants. Après 480min à 40°C, le rendement en anthocyanes obtenu pour l'échantillon non traité avec de l'éthanol à 96% comme solvant était similaire à celui obtenu pour l'échantillon traité au CEP avec de l'eau. Par contre, BOUSSETTA et al. (2014) ont appliqué le CEP sur des coques de graines de lin pour l'extraction de polyphénols et ont étudié l'effet de l'entrée d'énergie, de l'intensité du champ électrique, de la composition du solvant et du temps de réhydratation. Les résultats ont montré qu'un traitement CEP permettait l'extraction de jusqu'à 80% des polyphénols lorsqu'il était appliqué à 20 kV/cm pendant 10 ms. La plus forte augmentation de

polyphénols ($\approx 37\%$) a été observée lorsque le produit a été réhydraté pendant 40 min avant l'application du CEP.

2.6. Extraction à haute pression hydrostatique

L'extraction à haute pression hydrostatique (EHPH) est une nouvelle technique utilisée pour l'extraction de principes actifs de biomatériaux naturels en améliorant les phénomènes de transport de masse. HPH désigne une pression hydraulique isostatique froide très élevée, comprise entre 100 et 800 MPa, voire plus (SHOUQIN et al., 2005). Selon CORRALES et al. (2008), l'EHPH améliore les taux de transfert de masse, augmente la perméabilité des cellules ainsi que la diffusion des métabolites secondaires en fonction des changements dans les transitions de phase. Dans le processus de l'EHPH, la pression différentielle entre l'intérieur et l'extérieur des membranes cellulaires est si importante qu'elle entraîne une perméation rapide. Par conséquent, la concentration entre l'intérieur et l'extérieur des membranes cellulaires peut atteindre l'équilibre en peu de temps (OREOPOULOU et al., 2019).

De nombreux chercheurs ont étudié l'utilisation de la HPH pour l'extraction des flavonoïdes de la propolis (SHOUQINZ et al., 2005), du ginsénoside du ginseng rouge coréen (KIM et al., 2007), des anthocyanes des sous-produits du raisin (CORRALES et al., 2008) et des poly phénols des feuilles de thé vert (JUN et al., 2009) par rapport aux méthodes d'extraction conventionnelles ou à d'autres nouvelles méthodes. L'utilisation de la HPH s'est avérée très efficace, offrant des rendements d'extraction élevés et une grande sélectivité d'extraction, nécessitant un temps plus court (1min pour la plupart des études) et nécessitant moins de main-d'œuvre (OREOPOULOU et al., 2019). JUN et al. (2009) ont étudié l'optimisation de la procédure en examinant différents solvants, la pression, le temps de maintien, la concentration d'éthanol et le rapport liquide-solide. Les conditions optimales étaient 50% d'éthanol, 20:1 (ml/g) de rapport liquide/solide, et 500MPa de pression hydrostatique élevée pendant 1min.

2.7. Extraction assistée par enzyme

Certains composés photochimiques présents dans les matrices végétales sont dispersés dans le cytoplasme cellulaire, et d'autres sont retenus dans le réseau polysaccharide-lignine par des liaisons hydrogènes ou hydrophobes, qui ne sont pas accessibles avec un solvant dans un processus d'extraction de routine (ROSENTHAL et al., 1996). La libération de ces composés bioactifs des cellules végétales par rupture de la paroi cellulaire et hydrolyse des polysaccharides structurels et des corps lipidiques et, par conséquent, leur extraction à travers

la paroi cellulaire peuvent être facilitées par l'utilisation d'enzymes, telles que la pectinase ou la cellulose, seules ou en mélange (OREOPOULOU et al., 2019).

Selon LATIF et ANWAR (2009), il existe deux approches pour l'extraction assistée par enzyme (EAE) : le pressage à froid assisté par enzyme et l'extraction aqueuse assistée par enzyme. La capacité sélective des enzymes à catalyser des réactions et leur adaptabilité à des conditions aqueuses douces les rendent, malgré leur coût élevé, très prometteurs dans l'extraction de composants bioactifs à partir de plantes. Des études sur l'amélioration des méthodes d'extraction connues à ce jour avec des enzymes démontrent que leur utilisation peut conduire à des rendements plus élevés, à une minimisation du temps de traitement et à une consommation de solvant réduite (KEMMERER et al., 2005; BHATTACHARJEE et al., 2006; FERRUZZ et GREEN, 2006; MAIER et al., 2008 ; GOMEZ-GARCIA et al., 2012 ; CHANIOTI et al., 2016).

CHAPITRE III

EFFET DES PARAMETRES

D'EXTRACTION

CHAPITRE III : EFFET DES PARAMETRES D'EXTRACTION

1. Solvant d'extraction

Plusieurs solvants sont utilisés pour l'extraction des polyphénols de différentes plantes. L'efficacité d'un solvant dépend principalement de sa capacité à dissoudre des groupes phénoliques spécifiques (Tableau 5). En outre, le solvant peut influencer la perméabilité des cellules végétales par une altération chimique ou biophysique. Par exemple, l'éthanol augmente la perméabilité cellulaire en affectant la bicouche phospholipidique de la membrane (BOUSSETTA et al., 2014 ; GOLDSTEIN et CHIN, 1981).

Tableau 5 : Principaux groupements phénoliques dissous par divers solvants (OREOPOULOU et al., 2019).				
Eau	Méthanol	Éthanol	Acétone	Acétate d'éthyle
Anthocyanes	Anthocyanes	Anthocyanes	Di terpènes phénoliques	Di terpènes phénoliques
Glycosides d'acide Phénolique	Acides phénoliques (AR)	Phénolique (AC)	Flavonoïdes	Aglycones flavonoïdes
Acide rosmarinique	Flavonoïdes (flavones)	Flavonoïdes (flavonols)	Tanins	
Saponines	Glucosides de flavonoïdes	Glucosides de flavonoïdes		
Terpenoides	Tanins	Tanins		
	Saponines	Terpenoides		
	Terpenoides	Alkaloides		
<p><i>AR : acide rosmarinique,</i> <i>AC : acide carnosique.</i></p>				

Le méthanol et l'éthanol sont les solvants les plus couramment utilisés pour l'extraction quantitative des polyphénols des plantes aromatiques. Alternativement, des extractions successives avec des solvants de polarité élevée peuvent fournir des fractions avec différents

groupes polyphénols (OREOPOULOU et al., 2019). Le tableau 6 présente les principaux constituants des fractions obtenues avec l'acétate d'éthyle et l'éthanol de différentes plantes aromatiques.

Des mélanges de méthanol ou d'éthanol avec de l'eau ont été utilisés avec succès (PROESTOS et KOMAITIS, 2008 ; MAJEED et al., 2016 ; SVARC-GAJIC et al., 2013). Comme l'éthanol présente des rendements similaires au méthanol dans la plupart des cas, il peut être utilisé à la place de ce dernier pour des utilisations alimentaires ou cosmétiques des polyphénols récupérés car il est moins toxique (DOBRAVALSKYTE et al., 2012 ; LI et al., 2006). Des mélanges d'acétone avec de l'eau ont également été suggérés (PROESTOS et KOMAITIS, 2008 ; DE LEONARDIS et al., 2005). Le pourcentage de solvant organique dans l'eau affecte le rendement total mais aussi le rendement de composés spécifiques. RAJHA et al. (2014) rapportent que le rendement en polyphénols des sarments de vigne augmentait à mesure que la concentration d'éthanol dans la solution aqueuse augmentait de 0 à 50% mais diminuait par la suite. Par contre, LI et al. (2006) ; STOICA et al. (2013) rapportent que des concentrations de 70 % et 72 à 85 % (v/v) d'éthanol dans l'eau étaient nécessaires pour la récupération quantitative des polyphénols totaux des raisins noirs et des écorces d'agrumes, respectivement. Alors que SVARC-GAJIC et al. (2013) ont démontrés que lorsque du méthanol était utilisé dans des solutions aqueuses à une teneur de 70 %, il fournissait un rendement plus élevé en polyphénols du romarin.

Ces différences peuvent être attribuées non seulement à la matrice végétale mais aussi aux groupes phénoliques spécifiques présents dans la plante (OREOPOULOU et al., 2019). Par exemple, les flavonols comme la quercitrine présentent une solubilité élevée dans les alcools et par conséquent un rendement d'extraction plus élevé lorsque la teneur en éthanol dans l'eau dépassée les 70% (YANG et ZHANG, 2008). De même, le méthanol a été plus efficace que l'eau dans l'extraction de la rutine (CHANIOTI et al., 2016), tandis que la solution de méthanol acidifié à 70 % avec 1 % d'acide chlorhydrique a donné des meilleurs résultats pour les anthocyanes (SVARC-GAJIC et al., 2013).

Tableau 6. Principaux flavonoïdes et acides phénoliques identifiés dans les extraits obtenus par extractions successives à l'acétate d'éthyle et à l'éthanol de diverses herbes aromatiques (OREOPOULOU et al., 2019).

Composés	<i>Orignum hirtum</i>		<i>Satureja thymbra</i>		<i>Thymus capitatus</i>	
	Extrait d'éthyleacetate	Extrait éthanoïque	Extrait d'éthyleacetate	Extrait éthanoïque	Extrait d'éthyleacetate	Extrait éthanoïque
Acide cafeique	–	–	–	2.69±0.1	–	–
Apigenin 6,8-di-C-glycoside	–	4.8	–	23.7±0.2		
Luteolin 7,4-di-O-glucuronide	–	0.6	–	2.44±0.39		
Luteolin 7-O-rutinoside			–	57.0±0.7		
Acide rosmarinique	35.30	116.7	24.6±0.5	133.7±1.2	12.98±0.19	31.48±0.14
Apigenin 7-O-glycoside	–	0.7	1.24±0.25	10.2±2.4		
Taxifolin	0.57±0.02	–			4.28±0.03	–
Dihydrokaempferol	1.03±0.07	–			–	–
Eriodictyol	3.30±0.10	–	6.70±0.2	0.68±0.03	2.36±0.12	–
Acide Lithospermique	–	10.2	–	8.0±0.8	–	–
Acide A Salvianolique	–	9.2	20.8±0.9	66.4±1.7	–	–
Naringenin	4.22±0.13	–	4.5±0.3	–	–	–
Quercetin	Traces	Traces	2.22±0.30	–	–	–
Luteolin	Traces	Traces	10.5±1.6	–		
Apigenin			5.4±1.2	28.4±0.5		
Carvacrol	94.62±1.16		17.0±1.6	–	176.34±0.14	–
Thymol			7.7±1.3	–	–	–

6-OH luteolin 7,3-demethyl ether	–		30.8±3.3	21.7±1.2		
6-OH luteolin 7,3-trimethyl ether	–		15.2±2.6	7.1±0.6		
Consistance exprimée en g/kg extrait sec.						

L'eau est un bon solvant pour les acides phénoliques et leurs glucosides et peut fournir un rendement d'extraction plus élevé de ces composés que les solvants organiques en particulier sous traitement par ultrasons, par exemple, le méthanol, l'éthanol ou le butanol CORBIN et al. (2015). Les solutions aqueuses d'éthanol sont de meilleurs solvants que les alcools purs pour l'extraction des acides talque l'acide hydroxy cinnamiques et le l'acide salvianolique DONG et al. (2010). Les solutions aqueuses d'éthanol (50 % d'eau) étaient plus efficaces que l'eau pure dans l'extraction des acides phénoliques et des glucosides de flavonoïdes des graines de lin BOUSSETTA et al. (2014). Durling et al. (2007) ont observé que l'éthanol avait une sélectivité plus élevée pour les composés de type carnosique qui sont plus lipophiles, alors que l'eau avait une sélectivité plus élevée pour l'acide rosmarinique et les phénoliques totaux qui sont hydrophiles. Par conséquent, la récupération phénolique totale a augmenté et les composés de type carnosique ont diminué à mesure que la teneur en éthanol dans l'eau diminuait, alors qu'il y avait une forte augmentation de la récupération de l'acide rosmarinique à mesure que l'éthanol diminuait de 70 à 100 %, qui s'est stabilisé et est resté presque constant à des niveaux inférieurs. Concentrations d'éthanol. Aussi, BERNATONIENE et al. (2016) ont obtenu la récupération la plus élevée d'acide rosmarinique à partir de feuilles de romarin à 70 % d'éthanol dans l'eau, tandis que 90 % d'éthanol dans l'eau ont fourni les valeurs les plus élevées d'acide ursolique. OLIVEIRA et al. (2016) ont examiné l'effet des mélanges d'éthanol, de méthanol et d'acétone avec de l'eau sur le rendement en acide rosmarinique, en acide carnosique et en carnosol du romarin et ils ont conclu que, bien que le rendement optimal de chaque composé varie en fonction de la polarité, les solutions à 70 % d'éthanol dans l'eau ou à 80 % d'acétone dans l'eau ont fournis le meilleur rendement d'additif pour les trois composés. De même, BELLUMORI et al. (2016) ont obtenu le rendement le plus élevé en terpénoïdes et composés phénoliques du romarin par l'éthanol, l'acétone et leurs mélanges aqueux par rapport à l'hexane et à l'eau pure. La Figure 5 représente les différences de rendement total en phénol et de composés phénoliques spécifiques, respectivement, obtenus à partir d'origan (*Origanum hirtum*) avec différents mélanges d'éthanol dans l'eau.

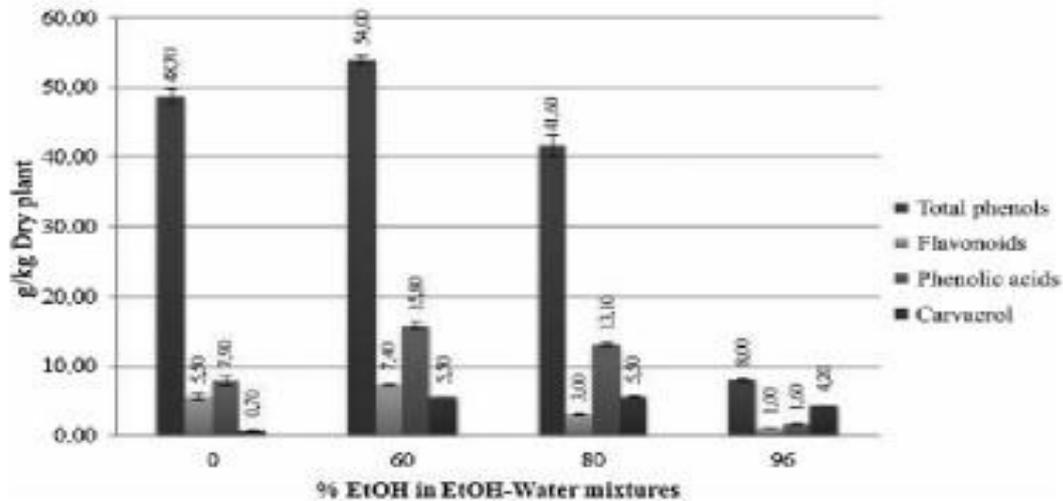


Figure 5 : Effet de la teneur en éthanol sur le rendement en phénols totaux (exprimés en équivalents acide gallique, EAG), en flavonoïdes totaux (exprimés en équivalents quercétine), en acides phénoliques totaux (exprimés en acide rosmarinique) et en carvacrol obtenus par extraction d'*Origanum hirtum* avec de l'éthanol-mélange d'eau (OREOPOULOU et al., 2019).

La sélection du solvant est également cruciale pour la pureté de l'extrait, c'est-à-dire la concentration de composés phénoliques dans l'extrait (w/w, base sèche). Une haute pureté peut être obtenue par une forte récupération phénolique accompagnée d'un faible rendement d'extraction. Ces conditions sont remplies en utilisant une concentration élevée d'alcools dans les solutions hydro alcooliques ou des solvants organiques purs (par exemple, l'acétate d'éthyle) pour l'extraction de la plupart des herbes aromatiques. Cependant, certains des principaux composés phénoliques à activité antioxydante, comme l'acide rosmarinique, sont mal extraits dans ces conditions (OREOPOULOU et al., 2019). OLIVEIRA et al. (2016) ont rapporté que pour obtenir une extraction simultanée de l'acide rosmarinique, de l'acide carnosique et du carnosol du romarin et une grande pureté de l'extrait, une concentration optimale en éthanol (par exemple, 70 %) devrait être combinée avec un long temps d'extraction et un faible rapport liquide/solide. Au contraire, une grande pureté en terpénoïdes peut être obtenue par l'utilisation de l'hexane aux UAE BELLUMORI et al. (2016).

2. PH

Certains des composés phénoliques, comme les acides hydroxy cinnamiques et hydroxy benzoïques, sont liés de manière covalente aux polysaccharides des parois cellulaires par des liaisons ester et aux composants de la lignine par des liaisons ester ou éther. Par exemple, l'acide p-coumarique peut être largement estérifié ou éthérifié avec de la lignine, tandis que l'acide férulique peut être éthérifié avec de la lignine et estérifié avec des arabinoxylyanes (MAX et al., 2009). Une hydrolyse alcaline douce clive les liaisons ester et libère les composés phénoliques à liaison ester, tandis que l'hydrolyse acide clive les liaisons alkyl-Arly-éther et libère les composés à liaison éther (KRYGIER et al., 1928). Par conséquent, plusieurs chercheurs ont essayé l'extraction sous hydrolyse alcaline ou acide douce

RAJHA et al. (2014) ont ajouté du 0,1M NaOH à l'eau et ont observé une augmentation du rendement en polyphénols obtenus à partir des sarments de vigne, probablement due à l'hydrolyse des liaisons ester des polyphénols avec d'autres composants végétaux, ainsi qu'à l'élimination de la lignine qui entoure la cellule végétale et agit comme une barrière. Au contraire, une diminution du rendement a été observée par l'ajout de NaOH (0,1 M) à 50 % d'éthanol en solution aqueuse. Cela pourrait s'expliquer par la transformation des acides phénoliques en anions respectifs dans le pH alcalin et la faible solubilité de ces anions dans la solution éthanoïque, contrairement à leur solubilité élevée dans l'eau (OREOPOULOU et al., 2019). BOUSSETTA et al. (2014) ont ajouté du NaOH 0,05 à 0,3 M à des solutions aqueuses d'éthanol à 20 % et ont observé une augmentation jusqu'à 3,8 fois du rendement en polyphénols des graines de lin, même à la concentration la plus faible. L'augmentation de la concentration de NaOH, cependant, a induit un effet moins marqué. Aussi, CORBIN et al. (2015) ont observé que l'extraction aqueuse avec du NaOH 0,2 N facilitait l'hydrolyse alcaline et entraînait les rendements les plus élevés en glycosides d'acide hydroxy cinnamique à partir de graines de lin.

Cependant, les acides phénoliques sont fortement liés dans certaines matrices fibreuses, par exemple le son de céréales et les pousses de chou, et une concentration alcaline de 3 à 4 M est nécessaire pour leur libération (GONZALES et al., 2015 ; BAUER et al., 2012 ; MAX et al., 2009 ; KRYGIER et al., 1928). Les conditions alcalines, d'autre part, peuvent induire un effet néfaste sur certains des composés phénoliques. La précipitation ou la dégradation des acides p-coumarique, férulique et Trans-cinnamique à pH 10 a été rapportée par CHETHAN et MALLESHI (2007) et la dégradation ou dissociation des dérivés gallo-catéchine à pH 9,45

par LIANG et XU (2001). De plus, l'acide rosmarinique est partiellement dégradé et éventuellement transformé en acide caféique (OREOPOULOU et al., 2017).

Des conditions légèrement acides ont montré une grande efficacité dans la récupération des composés phénoliques de certaines plantes, par exemple, 1% de HCl dans du méthanol pour la récupération des phénols totaux de l'éleusine (CHETHAN et MALLESHI, 2007). ADJE et al. (2010) ont rapporté une récupération efficace des phénols totaux, y compris les anthocyanes, les flavonols et les acides phénoliques, soit par HCl à 1 % dans du méthanol, soit par de l'acide sulfurique aqueux 0,01N. L'ajout d'acide citrique ou ascorbique et des valeurs de pH de 3 à 4,8 ont induit une augmentation de 20 % de l'extraction des flavonols du thé (ZIMMERMANN et GLEICHENHAGEN, 2011). La récupération totale du phénol à partir des graines de lin a également été augmentée par l'ajout d'acide citrique (0,05 à 0,3 M), bien que l'augmentation soit considérablement inférieure à celle obtenue par extraction alcaline BOUSSETTA et al. (2014).

Néanmoins, l'utilisation de 1% de HCl ou d'acide acétique dans du méthanol pour extraire les polyphénols des feuilles de romarin broyées a entraîné un rendement considérablement inférieur à celui du solvant non acidifié (S'VARC-GAJIE et al., 2013). Ce résultat, ainsi que des rendements plus faibles obtenus à partir de feuilles d'origan broyées dans des conditions alcalines douces, indiquent que la condition acide ou alcaline peut partiellement détruire les composés phénoliques et n'améliore pas le rendement d'extraction, à moins qu'il n'y ait des composés phénoliques liés, qui sont libérés par hydrolyse, ou des anthocyanes (OREOPOULOU et al., 2019).

3. Température

L'augmentation de la température d'extraction entraîne une plus grande perméabilité des parois cellulaires, une plus grande solubilité des composés phénoliques et des phénomènes de transfert de chaleur et de masse à travers la matrice végétale. Une augmentation du taux d'extraction est observée, et éventuellement une augmentation du rendement, sauf si des valeurs de température trop élevées induisent la dégradation de certains composés (OREOPOULOU et al., 2019). Des expériences avec de l'origan extrait à l'éthanol à différentes températures ont révélé que le coefficient de diffusion effectif des composés phénoliques totaux augmentait d'environ 3,6 fois lorsque la température augmentait de 20 °C, dans la plage de 20 à 60°C, alors qu'une augmentation de 2,6 fois a été observée lorsque l'extraction a été effectuée avec de l'eau. Une augmentation de la température d'extraction, de

l'ordre de 20 à 80°C, augmente généralement le rendement en polyphénols (LI et al., 2006). L'hydrolyse des liaisons ester ou éther et par conséquent la libération des composés phénoliques liés est améliorée (GONZALES et al., 2015 ; MAX et al., 2009). Cependant, certains acides phénoliques, comme l'acide salvianolique, se dégradent lorsque l'extraction est effectuée au-dessus de 30°C pendant plus de 30 minutes (DONG et al., 2010). L'acide carnosique présente une bonne stabilité jusqu'à 50°C (ALBU et al., 2004). Cependant, il est oxydé en carnosol à des températures plus élevées et des temps d'extraction plus longs, et l'oxydation est accélérée en présence d'eau ou de méthanol, alors qu'il est plus stable dans l'éthanol (MULINACCI et al., 2011). Il convient de mentionner que le carnosol possède également des propriétés antioxydantes et, par conséquent, la récupération des composés de type carnosique est la plus importante et non celle de l'acide carnosique seul. L'acide rosmarinique présente également une bonne stabilité à la température et peut être récupéré par des solutions hydro alcooliques à des températures de 50°C ou plus (BERNATONIENE et al., 2016). Au contraire, MULINACCI et al. (2011) ont signalé une perte élevée d'acide rosmarinique lorsque les herbes aromatiques sont stockées à des températures glaciales, probablement en raison de l'activité du phénol oxydase. De plus, les températures supérieures à 150°C qui sont utilisées dans l'extraction liquide accélérée provoquent la dégradation de l'acide rosmarinique en acide caféique, qui présente également une activité antioxydante (HOSSAIN et al., 2011).

4. Temps d'extraction

Le temps d'extraction de 1 à 10h a été rapporté comme efficace pour la récupération quantitative des composés phénoliques par extraction conventionnelle à partir de plantes aromatiques (DRI'GUEZ-ROJO et al., 2012 ; ADJE et al., 2010). Comme le processus est contrôlé par des phénomènes de transfert de masse, la taille des particules de la matière première est un facteur majeur, et une taille de particules plus petite améliore la récupération quantitative à un temps d'extraction plus court (OLIVEIRA et al., 2016). La température est un autre facteur qui affecte la diffusion des composés phénoliques, et par conséquent, à mesure que la température augmente, le coefficient de diffusion augmente et le transfert des composants phénoliques de la matrice végétale au solvant s'effectue en un temps d'extraction plus court (Figure 6) (OREOPOULOU et al., 2019).

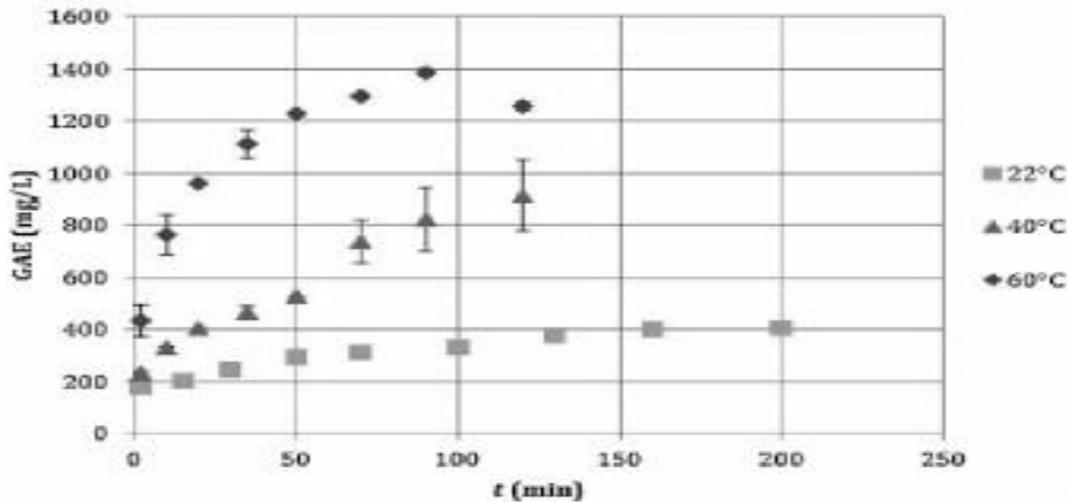


Figure 6 : Effet du temps et de la température d'extraction sur le rendement en phénols totaux, exprimés en équivalents d'acide gallique (EAG), extraits d'*Origanum hirtum* avec de l'éthanol dans un rapport liquide/solide (OREOPOULOU et al., 2019).

Dans l'extraction conventionnelle avec des solvants hydro-alcooliques ou organiques et des conditions de température douces, aucune dégradation significative des composés phénoliques à un temps d'extraction plus long n'a été rapportée, à l'exception de la transformation de l'acide carnosique en carnosol (OLIVEIRA et al., 2016). Au contraire, en conditions alcalines, un temps d'extraction prolongé de plus de 3h induit une perte de composés phénoliques et de l'activité antioxydante des extraits obtenus (OREOPOULOU et al., 2019). Le meilleur rendement et l'activité antioxydante de diverses herbes aromatiques ont été obtenus à seulement 30 minutes d'extraction (OREOPOULOU et al., 2017).

L'utilisation des ultrasons améliore les phénomènes de transfert de masse et réduit le temps d'extraction nécessaire pour obtenir une récupération phénolique maximale (HOSSAIN et al., 2012 ; ADJE et al., 2010 ; PANIWNKY et al., 2009). D'autre part, les ultrasons peuvent produire des effets chimiques dus à la production de radicaux libres dans les bulles de cavitation. La sonication de l'eau entraîne la formation de radicaux hydroxyles très réactifs, qui peuvent se combiner pour former du peroxyde d'hydrogène et induire des phénomènes d'oxydation des composés phénoliques, au fur et à mesure que le temps d'extraction s'allonge (OREOPOULOU et al., 2019). Typiquement, à des fréquences de sonication plus basses, par exemple 20 kHz, les effets physiques des phénomènes de cavitation, c'est-à-dire les courants de circulation de liquide et la turbulence, sont dominants et contrôlent le processus et la durée

d'extraction. Par conséquent, il est généralement recommandé d'utiliser des réacteurs avec 20 kHz comme fréquence de fonctionnement dans le cas de l'extraction (SHIRSATH et al., 2012). À 20 kHz, un temps d'extraction de 30 min était suffisant pour obtenir des rendements maximaux de flavonoïdes et d'acides phénoliques (BERNATONIENE et al., 2016 ; DONG et al., 2010 ; PANIWNKYK et al., 2009 ; PANIWNKYK et al., 2001), alors que même 15 min ont été rapportés (HOSSAIN et al., 2012). Comme le temps était prolongé au-dessus de 30 minutes, une diminution du rendement en rutine et en acide salvianolique obtenu par des solutions aqueuses a été rapportée par PANIWNKYK et al. (2001) et DONG et al. (2010) respectivement, peut-être attribué à l'oxydation des composés par les radicaux libres.

YANG et ZHANG (2008) ont observé que le rendement en rutine et en quercétine augmentait rapidement pendant les 30 premières minutes des UAE avec 70% d'éthanol dans l'eau et se stabilisait par la suite. De plus, ils ont remarqué que trois extractions successives de 30 min chacune avec du solvant frais augmentaient considérablement le rendement des deux flavonoïdes, par rapport à une seule extraction de 90 min.

En MAE, la définition du temps optimal d'extraction est indispensable en raison de la possible dégradation thermique des composés phénoliques (OREOPOULOU et al., 2019). Habituellement, quelques minutes (par exemple, 5min) suffisent pour obtenir la récupération la plus élevée des flavonoïdes et des anthocyanes du romarin moulu (ŠVARC-GAJIE et al., 2013).

5. Rapport solvant/solide

Un rapport solvant/solide plus élevé accélère les phénomènes de transfert de masse en raison d'une plus grande différence de concentration entre la matrice solide et la phase brute du solvant (OREOPOULOU et al., 2019). Par conséquent, l'extraction se déroule à un rythme plus rapide, mais la concentration des composés phénoliques dans l'extrait est plus faible, alors que la pureté de l'extrait peut être médiocre en raison de la Co extraction de composés indésirables (rendement d'extraction plus élevé) : 1 ml/g ont été rapportés dans la littérature (YANG et ZHANG, 2008 ; OLIVEIRA et al., 2016). YANG et ZHANG (2008) ont conclu que le rapport optimal pour la récupération de la quercétine et de la rutine à partir d'une plante médicinale chinoise était de 40:1, alors qu'un rapport plus élevé ne fournissait pas un rendement plus élevé. Généralement, les chercheurs essaient d'utiliser un faible rapport solvant/solide pour minimiser le coût du processus. Un rapport de 20:1 s'est avéré efficace

pour la récupération des composants antioxydants phénoliques de l'origan (MAJEED et al., 2016) et de la salvia (DONG et al., 2010).

6. Facteurs liés à la matière première

La taille des particules est probablement le plus crucial des facteurs liés à la matière première qui affectent l'extraction des composants phénoliques. La diminution de la taille des particules augmente la surface du matériel végétal en contact avec le solvant et donc la vitesse du transfert de masse (OREOPOULOU et al., 2019). De plus, le broyage, qui est couramment utilisé pour obtenir des particules plus petites, peut provoquer la rupture des cellules végétales et par conséquent, la libération de certains composants phénoliques situés à l'intérieur de la cellule. Dans la plupart des rapports, les récupérations phénoliques les plus élevées ont été obtenues à la plus petite des tailles de particules examinées (MAJEED et al., 2016). Le broyage du romarin à des tailles de particules comprises entre 0,2 et 0,8 mm a augmenté le rendement total en phénol, en acide rosmarinique et en acide carnosique de 2 à 10 fois, selon le solvant et le composé extrait. En particulier, une augmentation beaucoup plus élevée a été observée lorsque l'eau était utilisée comme solvant, par rapport à l'éthanol, indiquant que les phénols hydrosolubles devenaient disponibles après le broyage, probablement en raison de la rupture des cellules et d'une pénétration plus facile du solvant dans la matrice végétale (RODRI'GUEZ-ROJO et al., 2012).

RAJHA et al. (2014) ont observés que le prétraitement avec du PEF ou une décharge électrique à haute tension (HVED) provoquait des dommages cellulaires et structurels qui augmentaient les coefficients de diffusion et amélioraient l'extraction phénolique. Ils ont suggéré que ces prétraitements pourraient remplacer le broyage de la matière première, offrant les avantages d'un apport d'énergie plus faible et d'une séparation plus facile de l'extrait de la matrice solide

Le déshuilage semble également affecter la récupération des composés phénoliques. La plupart des herbes aromatiques et médicinales ont une forte teneur en huiles essentielles et sont généralement exploitées pour la production d'huiles essentielles par vapeur ou hydro distillation (OREOPOULOU et al., 2019). Le résidu solide restant après l'extraction de l'huile essentielle est plus adapté à l'extraction des composés phénoliques, car l'extrait ne contient aucune saveur qui pourrait limiter ses applications. Les extraits obtenus en utilisant de l'eau ou des solvants organiques, après élimination des huiles essentielles de diverses herbes, ont démontré une teneur élevée en phénol et une activité antioxydant (OREOPOULOU et al.,

2017 ; TSIMOGIANNIS et al., 2017 ; DOBRAVALSKYTE et al., 2012). La procédure suivie pour la récupération des huiles essentielles peut endommager les cellules végétales et, par conséquent, faciliter les phénomènes de transfert de masse interne et augmenter le taux d'extraction phénolique (RODRI'GUEZ-ROJO et al., 2012 ; NAVARRETE et al., 2011).

CHAPITRE IV

ACTIVITÉS BIOLOGIQUES

CHAPITRE IV : ACTIVITÉS BIOLOGIQUES DES HUILES ESSENTIELLES

1. Activités biologiques des huiles essentielles

Les plantes aromatiques et médicinales ont des propriétés et des modes d'utilisation particuliers. Ces plantes ont donné naissance à une branche nouvelle de la phytothérapie : l'aromathérapie (MAILBI et MANSOUR, 2018).

En phytothérapie, les huiles essentielles ont de nombreuses activités biologiques. Ils sont utilisés pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses, cependant, ils possèdent également des propriétés cytotoxiques en tant qu'agents antimicrobiens à large spectre. (FERHAT, 2009).

2. Activité biologique

Le rôle physiologique des huiles dans le rôle de la plante est encore méconnu. Cependant, la diversité moléculaire des métabolites qu'ils contiennent leur confère des rôles et des propriétés biologiques (MAILBI et MANSOUR, 2018).

Les huiles essentielles ont des caractéristiques de composition chimique différentes, elles sont utilisées comme conservateur alimentaire naturel. Leurs utilisations pharmaceutiques et alimentaires sont de plus en plus valorisées comme alternatives aux produits chimiques de synthèse, afin de protéger l'équilibre écologique (BAKKALI et al., 2008). En raison de la présence de composés aux propriétés antimicrobiennes et anti oxydantes (CONNER, 1993).

Les huiles essentielles ou certains de leurs composants sont utilisés dans les parfums et cosmétiques, dans les produits de santé, en dentisterie et en agriculture comme sauveur de nourriture, additif et comme remède naturel. Par exemple, l'acétate de géranyle ou de carvone sont utilisés dans les parfums, les crèmes et les Savon en tant qu'additif aromatisant pour les aliments, tel que le parfum de nettoyage, produits ménagers et solvants industriels. De plus, les huiles essentielles utilisées en mélange avec de l'huile végétale, mais le plus souvent en aromathérapie. Certaines huiles essentielles semblent apparaître certaines propriétés médicinales censées traiter le dysfonctionnement trouble d'organe (HAJHASHEMI et al., 2003; PERRY et al., 2003 ; SILVA et al., 2003).

3. Activité antioxydante des huiles essentielles

L'activité antioxydante est évaluée par la capacité des antioxydants à retarder au maximum l'oxydation. Les antioxydants peuvent être définis comme toute substance capable de relativement faible, pour concurrencer les autres substrats oxydés et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats (COMHAIR et ERZURUM, 2002).

3.1. Stress oxydatif

Une partie de l'oxygène (O_2) produit au cours du processus de la chaîne respiratoire mitochondriale n'est pas réduite en molécules d'eau mais est convertie en ERO ou en radicaux libres (KOVACIC et al., 2005). Dans des conditions normales, ces radicaux libres sont physiologiquement équilibrés avec des composés antioxydants (DROGE, 1999). Dans certaines conditions, lors d'inflammations ou en réponse à certains facteurs environnementaux (UV ou rayons X), carences nutritionnelles, pollution ou intoxication aux métaux lourds, la production de ces radicaux libres augmente, entraînant un déséquilibre (FAVIER, 2003). Ce déséquilibre peut être défini comme une perturbation entre la production de ERO et le système de défense antioxydant. Ce trouble est un facteur important dans la pathogenèse de nombreuses maladies chroniques telles que : cancer, diabète, athérosclérose, maladies neurodégénératives, cirrhose du foie, etc. (BELLASSOUED et al., 2018). L'augmentation du stress oxydatif peut entraîner la destruction des tissus et des dommages aux structures cellulaires (BASHARAT, 2015).

Il y a toujours un équilibre entre les dommages et la réparation par des molécules oxydantes. Si celui-ci est décomposé, un stress oxydatif apparaît. Il semble donc intéressant de soutenir les défenses antioxydantes de l'organisme pour éviter cette panne (FAVIER, 2003).

3. 2. Les radicaux libres

Un radical libre est une espèce chimique, un atome ou une molécule, qui contient un électron non apparié. Très instable, et donc très réactif, sa durée de vie est donc très courte, et ce composé peut réagir avec des molécules plus stables pour appairer son électron (ANDRE, 1998; BECKMAN, 1998 ; AMES, 1998). Elles peuvent être classées en deux catégories : les radicaux primaires et secondaires. Les premiers sont constitués directement d' O_2 appelés espèces réactives de l'oxygène (ERO). Le second est créé par une action radicalaire primaire sur des composés cellulaires tels que les acides nucléiques, ou les protéines. Les différentes formations de radicaux libres d' O_2 sont résumées dans (Figure 7) (SAADOUN et al., 2018).

L'oxygène (O₂) est une biomolécule composée de deux atomes avec deux électrons non appariés dans leurs orbitales externes. Il capturerait donc sans doute facilement un puis deux électrons pour être partiellement réduit en anion peroxyde (O₂⁻), puis en peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Il est donc à l'origine de la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) (SIES, 1993 ; De LEIRIS, 2003).

Le radical hydroxyle OH[•], le radical libre le plus toxique, est principalement responsable de l'interaction des ERO molécules biologiques. Il se compose des réactions de Fenton et de Haber-Weiss (VALKO et al., 2007; GARDES-Albert, 2003) :

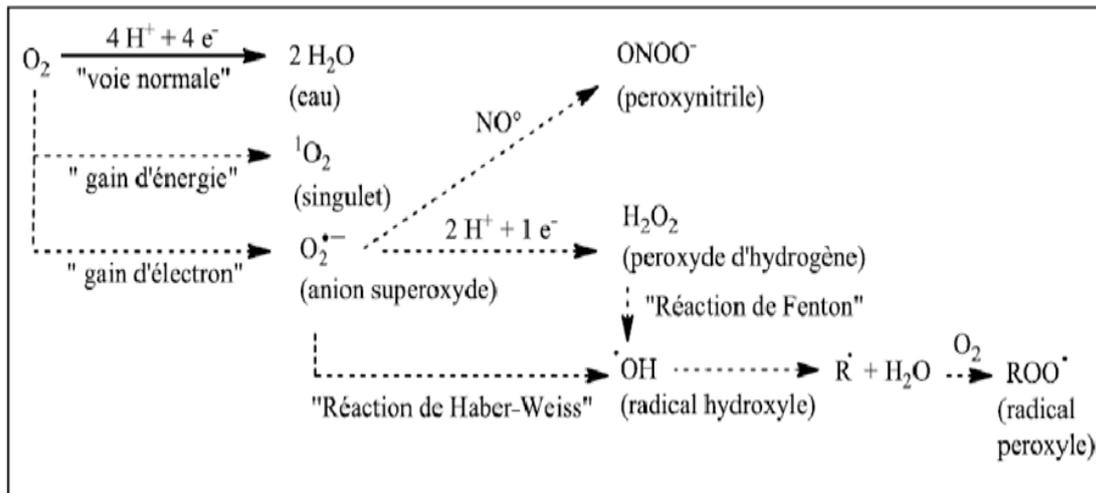
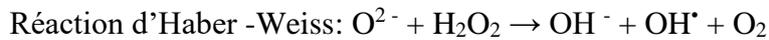
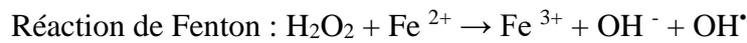


Figure 7: Formation de radicaux libres à partir de l'oxygène (GARDES-Albert ,2003).

3.2.1. Conséquences de la présence des radicaux libres dans l'organisme

Le principal danger des radicaux libres provient des dommages qu'ils peuvent causer lorsqu'ils interagissent avec des composés, tels que les mutations de l'ADN, l'oxydation des lipides et l'oxydation des protéines. Cette oxydation provoque des dommages dans tout le corps, accélérant le vieillissement et la détérioration des cellules et des tissus (FAVIER ,2003).

3.2.2. Source des radicaux libres

La chaîne respiratoire est une source constante de production des ERO (PINCEMAIL et al., 2002 ; FAVIER, 2003 ; DE MOFFARTS et al., 2005). A côté de ces sources majeurs des ERO, il existe des sources cytosoliques, essentiellement le peroxysome qui constitue une source importante de la production cellulaire de H_2O_2 (SEVANIAN et al., 1990; VALKO et al., 2007), la xanthine oxydase qui produit de $O_2^{\cdot-}$ et H_2O_2 (GROUSSARD, 2006).

L'activation des cellules immunitaires par des stimuli exogènes ou endogènes et l'accélération de leur consommation d'oxygène s'accompagnent de l'activation de l'enzyme transmembranaire, la NADPH oxydase qui catalyse la réduction de cet oxygène en anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$). Ce dernier donne (H_2O_2) par disproportion. $O_2^{\cdot-}$ et H_2O_2 participent à la libération d'hypochlorite sous l'influence de l'enzyme leucocytaire, la myéloperoxydase.

3.2.3. Rôle des radicaux libres

Chez les plantes, les espèces réactives de l'oxygène sont produites en continu selon le métabolisme aérobie. Selon leur nature, certains d'entre eux sont rapidement détoxifiés par divers mécanismes enzymatiques et non enzymatiques. Alors que les plantes génèrent un grand nombre de processus pour lutter contre la croissance des ERO produites dans des conditions de stress abiotique, dans d'autres conditions, elles peuvent également générer des ERO en tant que molécules de signalisation pour contrôler de nombreux phénomènes tels que le stress biotique, la mort cellulaire programmée et le comportement stomatique (APEL et HIRT, 2004).

3.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

Ces dernières années, plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer l'activité antioxydante. La plupart de ces tests sont basés sur la mesure de la capacité relative des antioxydants à piéger les radicaux libres par transfert d'électrons ou de protons (ZAPROZHET et al., 2004). Les résultats de l'activité antioxydante sont généralement exprimés en termes d'une molécule de référence aux propriétés antioxydantes puissantes connue sous le nom de Trolox. (SAADOUN et al., 2018).

Les méthodes les plus fréquemment utilisées sont celles du 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyl (DPPH \cdot), l'inhibition des peroxydes sur l'acide linoléique, la chélation des métaux et la décoloration du β -carotène dans l'acide linoléique (FODIL, 2021).

4. Activité antimicrobienne des huiles essentielles

Les qualités antibactériennes des plantes aromatiques et médicinales sont connues depuis l'antiquité. Ces propriétés sont dues à la part des huiles essentielles présentes dans plantes (EL-KALAMOUNI, 2010).

Les activités antimicrobiennes sont principalement fonction de sa composition chimique et en particulier de la nature de ses principaux composés volatils (SIPAILIENE et al., 2006 ; OUSSOU, 2009).

Les huiles essentielles sont les agents antimicrobiens les plus efficaces dans ces plantes. Dans les temps anciens, les extraits de plantes aromatiques étaient utilisés dans diverses formulations, telles que les médicaments et les parfums (HEATH, 1981).

Laouer (2004) a montré que l'huile essentielle a une forte activité antimicrobienne par contact direct et micro-air et est plus efficace sur les champignons que sur les bactéries, parmi les bactéries testées, les bactéries Gram⁺ apparaissent plus sensibles que les bactéries Gram⁻ (LAMAMRA).

En phytothérapie, les huiles essentielles sont utilisées pour leurs propriétés Antiseptiques contre les maladies bactériennes infectieuses telles que bactéries du canal ou bactéries vaginales, d'origine fongique Comme les dermatophytes ou les champignons qui provoquent des allergies (BOUAOUN et al., 2007).

La sensibilité des micro-organismes peut varier selon les germes testés en raison de l'huile l'essentiel peut être biocide par rapport à certaines souches, bio statique par rapport à d'autres ou il n'a aucun effet. C'est pourquoi il est important de mentionner le nom complet ainsi que les grammes de micro-organismes ainsi que les espèces végétales et le modèle chimique de l'huile essentielle (HERMEL, 1993).

4.1. Méthodes d'évaluation de l'activité antimicrobienne

Les différents protocoles sont classés selon le milieu dans lequel se produit la diffusion de l'huile essentielle et selon la nature du contact de l'huile essentielle avec la bactérie. Les chercheurs ont utilisé l'un des trois tests suivants : diffusion sur disque, dilution sur gélose et dilution sur bouillon (BURT, 2004). Ces méthodes sont relativement rapides et ne nécessitent pas d'équipements de laboratoire sophistiqués (FODIL, 2021).

4.2. Méthode de micro atmosphère

C'est une technique d'étude en phase vapeur. Son principe est d'ensemencer une boîte de pétri avec les spores à tester, tandis que quelques gouttes d'huile essentielle sont déposées sur un papier filtre au fond et au milieu du couvercle. La boîte est câlinée. Il y a évaporation des matières volatiles et on lit après incubation ou croissance ou inhibition de la croissance bactérienne, Cette méthode ne détermine pas l'activité antimicrobienne réelle des huiles essentielles, mais montre uniquement l'activité des composants volatils à la température d'incubation (BEYLIER-MAUREL, 1976).

5. Activité liée à la composition chimique

L'activité biologique de l'huile essentielle est liée à sa composition chimique, aux groupements fonctionnels des principaux composés (alcools, phénols...) et aux effets synergiques entre les composants. Ainsi, la nature des compositions chimiques qui les composent, ainsi que leurs proportions jouent un rôle déterminant (MAILBI et MANSOUR, 2018).

La caractérisation de l'huile essentielle de *Ziziphora hispanica* L a fait l'objet d'un seul travail effectué par **Velasco Negueruela** et **Mata Rico** en **1986**. L'étude menée par ces auteurs sur l'huile essentielle de cette plante récoltée en Espagne, révèle une grande richesse en pulégone soit entre 64,5 et 76,7%, suivi de pipériténone (11,7 - 16,7%). Ces auteurs avancent également l'existence d'autres composés, à savoir: isopulégol, trans-isopipériténol, -Cadinène et le cis-néroli dol (BEKHECHI, 2009).

Ce sont les terpénoïdes et les phénylpropanoïdes qui confèrent aux huiles essentielles leurs propriétés antibactériennes. L'activité de ces molécules dépend à la fois du caractère lipophile de leur structure hydrocarbonée d'une part, et du caractère hydrophile de leurs groupements fonctionnels d'autre part (DAOUDA, 2015).

La composition chimique de l'huile essentielle de certaines plantes varie au sein d'une même espèce botaniquement définie (plante aromatique), en faisant une essence qui sera biochimiquement différente selon la biorégion dans laquelle elle se développera ; Ces espèces chimiques sont appelées chémotypes, génotypes biotiques, races chimiques ou races biologiques (LAMAMRA).

L'activité antimicrobienne des huiles essentielles et des composés chimiques isolés est qualitativement identique. Cependant, il existe des différences quantitatives. Quelques études

montré que l'activité de (antimicrobien, antiviral) des huiles essentielles surpassent leurs principaux composés testés séparément (LAHLOU, 2004). Les composés purs thymol et carvacrol ont un effet synergique prononcé, qui il explique les différentes activités des motifs chimiques. aldéhyde cinnamique généralement indifférent aux deux phénols (DIDRY et al., 1993).

Cependant, l'étude ne prend pas en charge les effets synergiques mentionnés. Un mélange de concentrations similaires de thymol et de carvacrol reproduit bien l'inhibition de l'huile essentielle mais d'autres composés minoritaires ont un effet réducteur sur les principaux composés phénoliques actifs (LAMBERT et al., 2001).

6. Facteurs influençant l'activité antimicrobienne des huiles essentielles

L'efficacité antimicrobienne des huiles essentielles dépend de deux facteurs principaux :

- L'huile essentielle et sa composition chimique
- Microorganismes (type et structure...) (HAMMER, 1999; DEANS et al., 1987).

7. Facteurs de variabilité des huiles essentielles

L'action des huiles essentielles est le résultat de l'effet combiné de leurs composés actifs et inactifs, ces composés inactifs peuvent affecter la biodisponibilité des composés actifs et de nombreux ingrédients actifs peuvent avoir un effet synergique (SVOBODA et HAMPSON, 1999).

Les principales conditions requises pour une production rentable d'huiles essentielles sont : un bon matériel végétal, la diversité végétale, le matériel de distillation, le climat, le sol, le séchage, méthode de culture, les méthodes d'extraction (SMALLFIELD, 2001). Le temps de séchage affecte à la fois la composition et le rendement (YAYI et al., 2004).

Des travaux de recherche ont démontré que la composition chimique des huiles essentielles varie fortement en quantité et en nature. Ça dépend des différences Naturel (génétique, localisation, maturité, sol, climat, etc...) (BOUNAB, 2020).

8. Toxicité des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des molécules actives. Il peut avoir de graves effets secondaires. Il est important de respecter la dose et la durée d'administration. Ces effets comprennent : les allergènes ou l'anaphylaxie (EISENHUT, 2007 in ELKOLLI, 2008).

Les huiles essentielles ne sont pas des produits utilisables sans risque, Comme tous les produits naturels. Les huiles essentielles qui contiennent principalement des phénols et des aldéhydes peuvent irriter la peau, les yeux et les muqueuses. De plus, certaines huiles essentielles peuvent provoquer des réactions cutanées allergiques (MEYNADIER et al., 1997).

Dans les produits pharmaceutiques, les terpènes phénoliques, tels que le thymol et le carvacrol, sont souvent utilisés comme antiseptiques, antibactériens et antifongiques (BENAHMED, 2019).

CONCLUSION

CONCLUSION

La flore steppique est riche en plantes aromatiques et médicinales et nombre d'entre elles peuvent être appréciées comme sources de produits rentables. Celles obtenues récemment par hydro-distillation de matières végétales, trouvant des usages dans divers secteurs (parfumerie, cosmétique, cuisine, aromathérapie, etc...) peuvent constituer un ensemble d'activités qui contribuent à un développement économique durable.

Ziziphora hispanica L peut être utilisé comme source de polyphénols et d'antioxydants naturels car on peut prédire que les huiles essentielles sont les plus antimicrobiennes et que les flavonoïdes sont des antioxydants de premier ordre.

Cependant, des recherches plus approfondies pourraient être utiles pour utiliser les composants phénoliques spécifiques des huiles essentielles comme conservateurs alimentaires, où ces composés confèrent de la saveur aux aliments ou comme antioxydants naturels pour réduire le stress oxydatif chez l'homme.

L'identification des antioxydants naturels et des composés antibactériens à partir d'extraits de *Ziziphora hispanica L* aidera à développer de nouveaux candidats-médicaments pour la thérapie antioxydante et antimicrobienne utilisé dans les différents secteurs.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADJE F., LOZANO Y.F., LOZANO P., ADIMA A., CHEMAT F., GAYDOU E.M., 2010- Optimization of anthocyanin, flavonol and phenolic acid extractions from *Delonix regia* tree flowers using ultrasound-assisted water extraction. *Ind Crop Prod.* 32, (3):439–44.

AHMAD A., ALKHARFY K.M., WANI T.A., RAISH M., 2015- Application of Box-Behnken design for ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from *Paeoniae modi*. *Int J Biol Macromol*, 72:990–7.

ALBU S., JOYCE E., PANIWNKYK L., LORIMER J.P., MASON T.J., 2004- Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrason Sonochem.* 11, (3):261–5.

ALUPULUI A., CA˘LINESCU I., LAVRIC V., BULL B., 2012- Microwave extraction of active principles from medicinal plants. *UPB Sci.* 74, (2): 130–42.

ANDRE R., 1998- *La maladie de parkinson*. Ed. Masson. 16-19 p.

APEL K., HIRT H., 2004 - Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal Transduction. *Annual Review of Plant Biology*, 55: 373-399.

AZMIR J., ZAIDUL I.S.M., RAHMAN M.M., SHARIF K.M., MOHAMED A., SAHENA F., et al., 2013- Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *J Food Eng*, 117:426–36.

BABOVIC N., DJILAS S., JADRANIN M., VAJS V., IVANOVIC J., PETROVIC S., et al., 2010- Supercritical carbon dioxide extraction of antioxidant fractions from selected Lamiaceae herbs and their antioxidant capacity. *Innovative Food Sci Emerg Technol.* 11, (1):98–107.

BAKKALI F., AVERBECK S., AVERBECK D., IDAOMAR M., 2008- Biological effects of essential oils. *Food and Chemical Toxicology*, 46: 446–475.

BANDONIEN D., PUKALSKAS A., VENSKUTONIS P.R., GRUZDIENE D., 2000- Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Res Int*, 33:785–91.

BASER K. H. C., 2002 -Aromatic biodiversity among the flowering plant taxa from Turkey. *Pure Appl. Chem.*, 74: 527- 545.

BECKMAN K. B., AMES B. N., 1998-The free radical theory of aging matures. *Physiol. Rev*, 78: 574-581.

BEKHECHI C., 2009 -Analyse les btiiles essentielles de quelques espèces aromatiques le la région de TJe.iicen par (PG, CP,-S\I et RMN) et étude de leur pouoir antibactérien. Thèse Doctorat, Univ, Ing .agro. Tlemcen, 8 p.

BELLASSOUED K., BEN HSOUNA A., ATHMOUNI K., VAN PELT J., MAKNI AYADI F., REBAI T., ELFEKI A.,2018 -Protective effects of *Mentha piperita L.* leaf essential oil against CCl4 induced hepatic oxidative damage and renal failure in rats. *Lipids in Health and Disease*. 17, (9): 1-14.

BELLUMORI M., INNOCENTI M., BINELLO A., BOFFA L., MULINACCI N., CRAVOTTO G., 2016-Selective recovery of rosmarinic and carnosic acids from rosemary leaves under ultrasound-and microwave-assisted extraction procedures. *C R Chim*. 19, (6):699–706.

BERNATONIENE J., CIZAUSKAITE U., IVANAUSKAS L., JAKSTAS V., KALVENIENE Z., KOPUSTINSKIENE D.M.,2016-Novel approaches to optimize extraction processes of ursolic, oleanolic and rosmarinic acids from *Rosmarinus officinalis* leaves. *Ind Crop Prod*. 84:72–9.

BENAHMED A., MESKALDJ I., 2019- Etude de la micro propagation de *Mentha x rotundifolia L.* Huds et *Mentha pulegium L.* Production des huiles essentielles et évaluation des activités biologiques. Thèse Magistère, Université des freres mentouri - Constantine 1.

BEN FARHAT M., CHAOUCH-HAMADA R., SOTOMAYOR J.A., LANDOULSI A., JORDAN M.J., 2014-Antioxidant potential of *Salvia officinalis L.* residues as affected by the harvesting time. *Ind Crop Prod*, 54:78–85.

BERTUCCO A., FRANCESCHIN G., 2008-Supercritical fluid extraction of medicinal and aromatic plants: Fundamentals and applications. In: *Extraction technologies for medicinal and aromatic plants*. Italy: ICS-UNIDO, 169–80 p.

BEYLIER-MAUREL M.F., 1976- Activité bactériostatique des matières premières de parfumerie. Rivista Italiana. E.P.P.O.S.

BHATTACHARJEE P., SINGHAL R.S., TIWARI S.R., 2006-Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. J Food Eng.79, (3):892–989.

BIMAKR M., RAHMAN R.A., TAIP F.S., GANJLOO A., SALLEH L.M., SELAMAT J., et al., 2011-Comparison of different extraction methods for the extraction of major bioactive flavonoid compounds from spearmint (*Mentha spicata*L.) leaves. Food Bioprod Process. 89, (1):67–72.

BLAMEY M., GREY W.C., 2009 -Toutes les fleurs de Méditerranée: Les fleurs, les Graminées, les arbres et les arbustes. Del chaux et Nestlé, 560.

BLEVE M., CIURLIA L., ERROI E., LIONETTO G., LONGO L., RESCIO L., et al., 2008 - An innovative method for the purification of anthocyanins from grape skin extracts by using liquid and sub-critical dioxide. Sep Purif Technol. 64, (2):192–7.

BONNEFOND-ROUSSELOT D., PEYNET J., BEAUDEUX J.L., TEROND P., LEGRAND A., DELATTRE J., 2002 -Stress oxydant, fonction vasculaires et athérosclérose. Nutrition clinique et métabolisme, 16: 260-267.

BOULLARD B., 2001-Dictionnaire: plantes médicinales du monde. (Réalités et Croyances) .Ed. ESTEM, 348p.

BOUNAB S., 2020-Biodiversité végétale de la région du Hodna (M'sila) : étude phytochimique et activité biologique de quelques espèces médicinales. Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1,119 p.

BOUSSETTA N., SOICHI E., LANOISELLE J. L., VOROBIEV E., 2014 -Valorization of oilseed residues: extraction of polyphenols from flaxseed hulls by pulsed electric fields. Ind Crop Prod., 52:347–53.

BUCIEC-KOJIEC A., PLANINIEC M., TOMAS S., BILIEC M., VELIEC D., 2007-Study of solid-liquid extraction of total polyphenols from grape seeds. J Food Eng, 81:236–42.

BURT S., 2004- Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in Foods: a review, International Journal of Food Microbiology, 94: 223 - 253.

- CACACE J.E., MAZZA G., 2003-Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *J Food Eng*, 59:379–89.
- CAMPOS L.M.A.S., MICHIELIN E.M.Z., DANIELSKI L., FERREIRA S.R.S., 2005-Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*) oleoresin. *J Supercrit Fluids*. 34, (2):163–70.
- CARRERA C., RUIZ-RODRIGUEZ A., PALMA M., BARROSO C.G., 2012-Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. *Anal Chim Acta*, 732:100-4.
- CARVALHO COSTA D., COSTA H.S., GONÇALVES ALBUQUERQUE T., RAMOS F., CASTILHO M.C., SANCHES-SILVA A., 2015 -Advances in phenolic compounds analysis of aromatic plants and their potential applications. *Trends Food Sci Technol*. 45, (2):336–54.
- CARVALHOJR R.N., MOURA L.S., ROSA P.T.V., MEIRELES M.A.A., 2005-Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *J Supercrit Fluids*, 35:197–204.
- CATCHPOLE O.J., PERRY N.B., DA SILVA B.M.T., GREY J.B., SMALL FIELD B.M., 2002-Supercritical extraction of herbs I: saw palmetto, St John's wort, Kava root, and Echinacea. *J Supercrit Fluids*. 22, (2):129–38.
- CHANIOTI S., SIAMANDOURA P., TZIA C., 2016 - Evaluation of extracts prepared from olive oil by-products using microwave-assisted enzymatic extraction: effect of encapsulation on the stability of final products. *Waste Biomass Valoriz*. 7, (4):831– 42.
- CHEMAT F., FABIANO-TIXIER A.S., ABERT VIAN M., ALLAF T., VOROBIEV E., 2015-Solvent-free extraction of food and natural products. *Trends Anal Chem*, 71:157–68.
- CHEN C.R., LEE Y.N., CHANG C.M.J., LEE M.R., WEI I.C., 2007-Hot pressurized fluid extraction of flavonoids and phenolic acids from Brazilian propolis and their cytotoxic assay in vitro. *J Chin Inst Chem Eng* .38, (3–4):191–6.
- CHETHAN S., MALLESHI N.G., 2007-Finger millet polyphenols: optimization of extraction and the effect of pH on their stability. *Food Chem*. 105, (2):862–70.
- COMHAIR S.A.A., ERZURUM S.C., 2002- Antioxidant responses to oxidant-mediated lung diseases. *American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology* .283, (2): 246-255.

CONNER D. E., DAVIDSON P. M., BRANEN A. L., 1993- Naturally occurring compound, In Antimicrobials in foods.2nd ed. Inc. Marcel Dekker, New York: 441-468.

CORBIN C., FIDEL T., LECLERC E.A., BARAKZOY E., SAGOT N., FALGUIERES A., LAINEE E., 2015-Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum*L.) seeds. Ultrason Sonochem, 26:176–85.

CORRALES M., FERNANDEZ-GARCIA A., BUTZ P., TAUSCHER B., 2008-Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure. J Food Eng, 90:415–21.

CORRALES M., TOEPFL S., BUTZ P., KNORR D., TAUSCHER B., 2008-Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonic, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: a comparison. Innovative Food Sci Emerg Technol, 9:85–91.

DAPORTO C., PORRETTO E., DECORTI D., 2013-Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. Ultrason Sonochem.20, (4):1076–80.

DAHMOUNE F., SPIGNO G., MOUSSI K., REMINI H., CHERBAL A., MADANI K., 2014-Pistacia lentiscusleaves as a source of phenolic compounds: microwave-assisted extraction optimized and compared with ultrasound-assisted and conventional solvent extraction. Ind Crop Prod, 61:31–40.

DAOUDA M.T., 2015-THESE ETUDES CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DEQUATRE PLANTES AROMATIQUES MEDICINALES DE CÔTE D'IVOIRE.

DEANS S.G., RITCHIE G., 1987-Antibacterial properties of plant essential oils. International Journal of Food Microbiology, 5:165-180.

DE AR OLIVEIRA G., DE OLIVEIRA A.E., DA CONCEIÇÃO E.C., LELES M.I., 2016-Multiresponse optimization of an extraction procedure of carnosol and rosmarinic and carnosic acids from rosemary. Food Chem, 211:465–73.

DE LEIRIS J., 2003- Biochemistry of free radicals. Heart Metabolism, 19: 40-44.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- DE LEONARDIS A., MACCIOLA V., DI DOMENICO N. A., 2005-first pilot study to produce a food antioxidant from sunflower seed shells (*Helianthus annuus*). *Eur J. Lipid Sci Technol* .107, (4):220–7.
- DE MOFFARTS B., KIRSCHVINK N., PINCEMAIL J., LEKEUX P., 2005-Impact physiologique et pathologique du stress oxydant chez le cheval. *Animale. Médecine. Vétérinaire*, 149: 19.
- DIDRY N., DUBREUIL L., 1993-Activité antibactérienne du thymol, du carvacrol et de l'aldehyde cinnamique seuls ou associés. *Pharmacies*.48, (H4): 301–304.
- DOBRAVALSKYTE D., VENSKUTONIS P.R., TALOU T., 2012-Antioxidant properties and essential oil composition of *Calamintha grandiflora* L. *Food Chem*.135,(3):1539– 46.
- DONG J., LIU Y., LIANG Z., WANG W., 2010-Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. *Ultrason Sonochem*, 17:61–5.
- DORMAN H.J.D., PELTOKETO A., HILTUNEN R., TIKKANEN M.J.,2003-Characterisation of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs. *Food Chem*.83, (2):255–62.
- DROGE W., 1999 -Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiological Reviews*. 82, (1): 47-95.
- DURLING N.E., CATCHPOLE O.J., GREY J. B., WEBBY R.F., MITCHELL K.A., FOO L.Y., PERRY N.B., 2007-Extraction of phenolics and essential oil from dried sage (*Salvia officinalis*) using ethanol–water mixtures. *Food Chem*. 101, (4):1417–24.
- EISENHUT M., 2007 -The toxicity of essential oils, Article in presse, *International Journal of Infectious Diseases*.11, (4): 365.
- EL KALAMOUNI C., 2010-Characterisation chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, 263p.
- EL KOLLI M., 2008 -Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles d'*Athemis pedunculata* Desp., d'*Athemis punctata* Vahl. Et de *Daucus crinitus* Desf. Thèse Magistère, Département de biologie, Faculté des sciences, UFA de Sétif.

ERDOGAN S., ATES B., DURMAZ G., YILMAZ I., SECKIN T., 2011-Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from Anatolia propolis and their radical scavenging capacities. *Food Chem Toxicol.* 49, (7):1592–7.

FAVIER A., 2003-Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité chimique*, 108-115.

FERHAT M.K.L., 2009-Recherche de substances bioactives de l'espèce Centaure microfarad Cos et Dur. Le Diplôme des Etudes Supérieures en Biologie (DES), Univ. L'ingénieur, M'sila.

FERRUZZI M.G., Green R.J., 2006 -Analysis of catechins from milk-tea beverages by enzyme assisted extraction followed by high performance liquid chromatography. *Food Chem*, 99:484-91.

FODIL H., 2021-Ethnobotanique, composition chimique et activités biologiques des huiles essentielles de quelques espèces de la flore du Hodna (M'sila) .Thèse Doctorat, Université Mohamed Boudiaf -M'sila ,11 p.

GARCIA-CASTELLO E.M., RODRIGUEZ-LOPEZ A.D., MAYOR L., BALLESTEROS R., CONIDI C., CASSANO A., 2015-Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradise L.*) solid wastes. *LWT Food Sci Technol*, 64:1114–22.

GERTENBACH D.D., SHI J., MAZZA G., LE MAGUER M., 2001-Functional foods: Biochemical and processing aspects Solid–liquid extraction technologies for manufacturing nutraceuticals from botanicals ,In. editors., Boca Raton, FL: CRC Press Inc: 361– 6 p.

GOLDSTEIN D.B., CHIN J.H., 1981- Interaction of ethanol with biological membranes. *Fed Proc.* 40, (7):2073– 6.

GOMEZ-GARCIA R., MARTINEZ A., VILA G.C.G., AGUILAR C.N., 2012-Enzyme-assisted extraction of ant oxidative phenolic from grape (*Vitis viniferaL.*) residues. *Biotechnologies.* 2, (4):297–300.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- GONZALES G.B., RAES K., VANHOUTTE H., COELUS S., SMAGGHE G., VAN CAMP J., CHROMATOGR A. J., 2015-Liquid chromatography–mass spectrometry coupled with multivariate analysis for the characterization and discrimination of extractable and non-extractable polyphenols and glucosinolates from red cabbage and Brussels sprout waste streams,1402:60–70.
- GROUSSARD C., 2006-Stress oxydatif ET exercice anaérobie. Oxidative stress and anaerobic exercise. Science &Sports, 21: 201-209.
- GUDERJAN M., ELEZ-MARTINEZ P., KNORR D., 2007-Application of pulsed electric fields at oil yield and content of functional food ingredients at the production of rapeseed oil. Innovative Food Sci Emerg Technol, 8:55–62.
- GUIGNARD J.L., 1998-Abrégé botanique. 2ème Edition. Masson, Paris, 278p.
- GUIGNARD J.L., 2001 -Botanique systématique moléculaire. Masson, Paris, 290 p.
- GUIGNARD J. L., Dupont F., 2004-Botanique: Systématique moléculaire. 13ème Ed. Masson, 237p.
- HAJHASHEMI V., GHANNADI A., SHARIF B., 2003-Anti-inflammatory and analgesic properties of the leaf extracts and essential oil of *Lavandula angustifolia* Mill. J. Ethnopharmacol, 89: 67–71.
- HAMMER K.A., C. C. F., & R. T. V., 1999 -Antimicrobial activity of essential oils and other Plant extracts, Journal of Applied Microbiology, 86: 985–990.
- HARTONEN K., PARSHINTSEV J., SANDBERG K., BERGELIN E., NISULA L., RIEKKOLA M.L., 2007-Isolation of flavonoids from aspen knotwood by pressurized hot water extraction and comparison with other extraction techniques. Talanta.74, (1):32–8.
- HEATH H.B., 1981., SIPAILIENE A., VENSKUTONIS P.R.B.R.,&S.A.,2006-Antimicrobial Activity of commercial samples of thyme and marjoram oils. Source Book of Flavors. Westport: Avi, 890.Journal of Essential Oil Research, 18: 698 -703.
- HERMAL C., 1993 -Activité bactériostatique de sept émulsions d'huiles essentielles et de deux associations d'émulsions d'huiles essentielles. Faculté de Pharmacie, Université de Montpellier 1 (87).

HERRERO M., PLAZA M., CIFUENTES A., IBAÑEZ E., 2010 -Green processes for the extraction of bioactives from rosemary: chemical and functional characterization via ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectroscopy and in-vitro assays. *J Chromatogr A*. 1217, (16):2512–20.

HOSSAIN M.A., ISMAIL Z., RAHMAN A., KANG S.C., 2008- Chemical composition and antifungal properties of the essential oils and crude extracts of *Orthosiphon stamineus* Benth. *Industrial Crops and Products*.2, (7): 328-334.

HOSSAIN M.B., BARRY-RYAN C., MARTIN-DIANA A.B., BRUNTON N.P., 2011- Optimisation of accelerated solvent extraction of antioxidant compounds from rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*), marjoram (*Origanum majorana L.*) and oregano (*Origanum vulgare L.*) using response surface methodology. *Food Chem*.126, (1):339–46.

HOSSAIN M.B., BRUNTON N.P., PATRAS A., TIWARI B., O'DONNELL C.P., MARTIN-DIANA A.B., BARRY-RYAN C., 2012-Optimization of ultrasound assisted extraction of antioxidant compounds from marjoram (*Origanum majorana L.*) using response surface methodology. *Ultrason Sonochem*.19, (3):582–90.

HUBERT J., 2006-Characterisation biochimique et propriétés biologiques des micronutriments du germe de soja. Etude des voies de sa valorisation en nutrition et santé humaines. Thèse de doctorat. No 24 35. Institute National Polytechnique de Toulouse (France), 64 p.

IBANEZ E., KUBATOVA A., SEÑORANS F.J., CAVERO S., REGLERO G., HAWTHORNE S.B., 2003-Subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosemary plants. *J Agric Food Chem*.51, (2):375–82.

IQBAL S., BHANGER M. I., ANWAR F., 2005-Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of rice bran in Pakistan, *Food Chemistry*, 93: 265 - 272.

JUN X., DEJI S., SHOU Z., BINGBING L., YE L., RUI Z., 2009 - Characterization of polyphenols from green tea leaves using a high hydrostatic pressure extraction. *Int J Pharm*, 382:139–43.

KAMMERER D., CLAUS A., SCHIEBER A., CARLE R., 2005-A novel process for the recovery of polyphenols from grape (*Vitis vinifera*) pomace. *J Food Sci*, 70:157–63.

KIM S.O., PARK C.W., MOON S.Y., LEE H.A., KIM B.K., LEE D.U., et al., 2007 -Effects of high hydrostatic pressure on ginsenoside concentrations in Korean red ginseng. *Food Sci Biotechnol.* 16, (5):848–53.

KING J.W., 2006-Pressurized water extraction: resources and techniques for optimizing analytical applications. In: *Modern extraction techniques: food and agricultural samples*, ACS symposium series. Vol. 926:79–95 p. (Chapter 6).

KOVACIC P., POZOS R. S., SOMANATHAN R., SHANGARI N., O'BRIEN P. J., 2005- Mechanism of Mitochondrial uncouplers, inhibitors, and toxins: Focus on electron transfer, free radicals, and structure-activity relationships. *Current Medicinal Chemistry.* 12, (22): 2601-2623.

KRONHOLM J., REVILLA-RUIZ P., PORRAS S., HARTONEN K., CARABIAS-MARTINEZ R., RIEKKOLA M.L., 2004-Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water. *J Chromatogr A.*1022, (1–2):9–16.

KRYGIER K., SOSULSKI F., HOGGE L., AGRIC J., 1928 -Phenolics in food and nutraceuticals. *Food Chem*, 30:330 – 4.

LAHLOU M., 2004 -Methods to study phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytotherapy Research*, 18: 435–448.

LAMAMRA M-Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarra sicula* (L.) Parl. Et de *filipendule hexapétale* Gibb. Thèse Magistère, Univ, Sétif .25 ,32 p.

LAMBERT R. J.W., SKANDAMIS P.N., COOTE P. J., NYCHAS G. J. E., 2001-A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology.*91, (3) :(453–462).

LAMBINON J., DELVOSALLE L., DUVIGNEAUD J., 2004 -La nouvelle flore de la Belgique du Grand-Duché de Luxembourg, du Nord de la France et des régions voisins. 5eme édition. *Jardin Botanique National de Belgique*, 1167p.

LATIF S., ANWAR F., 2009 -Physicochemical studies of hemp (*Cannabis sativa*) seed oil using enzyme-assisted cold-pressing. *Eur J Lipid Sci Technol.* 111, (10):1042-8.

- LIANG Y., XU Y., 2001-Effect of pH on cream particle formation and solids extraction yield of black tea. *Food Chem.* 74, (2):155–60.
- LI B.B., SMITH B., HOSSAIN M.M., 2006 -Extraction of phenolics from citrus peels I. Solvent extraction method. *Sep Purif Technol*, (48):182–8.
- LIYANA-PATHIRANA C., SHAHIDI F., 2005-Optimization of extraction of polyphenols compounds from wheat using response surface methodology. *Food Chem*, 93:47–56.
- LOPEZ N., PUEERTOLAS E.A., LVAREZ I., CONDON S., RASO J., 2008-Application of pulsed electric fields for improving the maceration process during vinification of red wine: influence of grape variety. *Eur Food Res Technol*, 227:1099–107.
- LUQUE DE CASTRO M.D., PRIEGO-CAPOTE F., 2010-Soxhlet extraction: past and present panacea. *J Chromatogr A*.1217, (16):2383–9.
- LUTHRIA D.L., 2006-Application of green chemistry principles for extraction of phytolipids and phenolic compounds. *Indian J Chem, Sect B: Org Chem Incl Med Chem*.45, (10):2291-6.
- LUTHRIA D.L., BISWAS R., NATARAJAN S., 2007-Comparison of extraction solvents and techniques used for the assay of is flavones from soybean. *Food Chem*.105, (1):325–33.
- LUTHRIA D.L., 2008 -Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (*Petroselinum crispum*) flakes using a pressurised liquid extractor. *Food Chem*. 107, (2):745–52.
- MACHADO A.P.D.F., PASQUEL-REATEGUI J.L., BARBERO G.F., MARTINEZ J., 2015-Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from blackberry (*Rubus fruticosus L.*) residues: a comparison with conventional methods. *Food Res Int*.77, (3):675–83.
- MAIER T., GOPPERT A., KAMMERER D.R., SCHIEBER A., CARLE R., 2008-Optimization of a process for enzyme-assisted pigment extraction from grape (*Vitis viniferaL.*) pomace. *Eur Food Res Technol*. 227, (1):267–75.
- MAILBI F.L., MANSOUR R., 2018 -Caractérisation chimique et évaluation « *in vitro* » des activités antibactérienne et antioxydant des huiles essentielles de quelques plantes du genre *Thymus*. Thèse Magister, Univ. Nati agro, Djelfa, 30 p.

- MAJEED M., HUSSAIN A.I., CHATHA S.A., KHOSA M.K., KAMAL G.M., KAMAL M.A., et al., 2016 -Optimization protocol for the extraction of antioxidant components from *Organum vulgare* leaves using response surface methodology. *Saudi J Biol Sci* .23, (3):389–96.
- MANDAL V., MOHAN Y., HEMALATHA S., 2007-Microwave assisted extraction—an innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. *Pharmacogn Rev* . 1, (1):7–18.
- MARONGIU B., PORCEDDA S., PIRAS A., ROSA A., DEIANA M., DESSI A., 2004 - Antioxidant activity of supercritical extract of *Melissa officinalis* subsp. *Officinalis* and *Melissa officinalis* subsp. *inodora*. *Phytother Res*, 18:789–92.
- MASKOVITEC P., VELICKOVIEC V., MITIEC M., DUROVIEC S., ZEKOVIEC Z., RADOJKOVIEC M., et al., 2017-Summer savory extracts prepared by novel extraction methods resulted in enhanced biological activity. *Ind Crop Prod*, 109:875–81.
- MAX B., SALGADO J.M., CORTES S., DOMÍNGUEZ J.M., AGRIC J., 2009 -Extraction of phenolic acids by alkaline hydrolysis from the solid residue obtained after prehydro-lysis of trimming vine shoots. *Food Chem*.58, (3):1909–17.
- MENDEZ-TOVAR I., HERRERO B., PÉREZ-MAGARIÑO S., PEREIRA J.A., ASENSIO S., MANZANERA M.C., 2015-By product of *L. avandula latifolia* essential oil distillation as source of antioxidants. *J Food Drug Anal* .23, (2):225–33.
- MERAL G. E., KONYALIOGLU S., OZTURK B., 2002-Essential oil composition and antioxidant of endemic *Ziziphora taurica* subsp. *Cleonioides*. *Fitoterapia*, 73: 716-718.
- MEYNADIER J.M., RAISON-PEYRON N., MEUNIER L., MEYNADIER J., 1997-Allergie aux Parfums. *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique*.37, (5)641–650.
- MILOS M., RADONIC A., MASTELIC J., 2002-Seasonal variation in essential oil compositions of *Cupressus sempervirens* L. *J Essent Oil Res*.14,(3):222–3.
- MOURE A., CRUZ J., FRANCO D., DOMINGUEZ J.M., SINEIRO J., DOMINGUEZ H ., NUÑEZ M.J., PARAJO J.C., 2001-Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem*. 72, (2):145–71.

- MULINACCI N., INNOCENTI M., BELLUMORI M., GIACCHERINI C., MARTINI V., MICHELOZZI M., 2011-Storage method, drying processes and extraction procedures strongly affect the phenolic fraction of rosemary leaves: an HPLC/DAD/MS study. *Talanta*, 85, (1):167–76.
- MUSTAFA A., TURNER C., 2011-Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: a review. *Anal Chim Acta*, 703:8–18.
- NAVARRETE A., HERRERO M., MARTÍN A., COCERO M. J., IBÁÑEZ E., 2011-Valorization of solidwastes from essential oil industry. *J Food Eng.* 104, (2):196–201.
- NGUYEN V.T., PHAM H.N.T., BOWYER M.C., VAN ALTENA I.A., SCARLETT C.J., 2015 -Influence of solvents and novel extraction methods on bioactive compounds and antioxidant capacity of *Phyllanthus amarus*. *Chem Pap*, 70:556–66.
- NKHILI E., TOMAO V., EL HAJJI H., EL BOUSTANI E.S., CHEMAT F., DANGLES O., 2009-Microwave-assisted water extraction of green tea polyphenols. *Phytochem Anal*, 20:408–15.
- OREOPOULOU V., PROESTOS C., KOMAITIS M., 2008 -The user has requested enhancement of the downloaded file, Application of microwave-assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds. *LWT .Food Sci Technol*, 41, (4):652–9.
- OREOPOULOU A., PAPAVALASSILOPOULOU E., BARDOUKI H., VAMVAKIAS M., BIMPILAS A., OREOPOULOU V., 2017 -Antioxidant recovery from hydrodistillation residues of selected Lamiaceae species by alkaline extraction. *Journal of Applied Research in Medical and Aromatic Plants*.
- OREOPOULOU A., TSIMOGIANNIS D., OREOPOULOU V., 2019 -Extraction of Polyphenols from Aromatic and Medicinal Plants: An Overview of the Methods and the Effect of Extraction Parameters. In: Watson, Ronald (ed.) *Polyphenols in Plants*. 2nd edition. Athens, UK: Academic Press, 243 – 260 pp.
- OUSSOU K.R., 2009 -Etude chimique et activité biologiques des huiles essentielles de sept plantes aromatiques de la pharmacopée Ivoirienne. Doctorat de l'Université de Cocody-Abidjan, 241p.

OYAIZU M., 1986-Ant oxidative activities of browning products of glucosamine Fractionated by organic solvent and thin layer chromatography, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi,35: 771 - 775.

ÔZEI M. Z., GOGÛE F., HAMILTON J. F., LEWIS A. C., 2005 -Analysis of volatile components from *Ziziphora taurica subsp. taurica* by steam distillation, superheated-water extraction, and direct thermal desorption with GCXGC-TOFMS. Anal. Bioanal. Chem., 382: 115 - 119.

OZTURK Y., AYDIN S., TECIK B., BASER K. H. C., 1995 -Effects of essential oils from certain *Ziziphora species* on swimming performance in mice. Phytotherapy Research, 9: 225 - 227.

PANIWNYK L., BEAUFOY E., LORIMER J.P., MASON T.J., 2001-The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica*. Ultrason Sonochem. 8, (3):299–301.

PANIWNYK L., CAI H., ALBU S., MASON T.J., COLE R., 2009-The enhancement and scale up of the extraction of anti-oxidants from *Rosmarinus officinalis* using ultrasound. Ultrason Sonochem. 16, (2):287–92.

PERINO-ISSARTIER S., ZILL-E-HUMA., ABERT-VIAN M., CHEMAT F., 2011 -Solvent free microwave-assisted extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) food by-products. Food Bioprocess Technol, 4:1020–8.

PERRY N. S., BOLLEN C., PERRY E. K., BALLARD C.,2003- *Salvia* for dementia therapy: review of pharmacological activity and pilot tolerability clinical trial. Pharmacol. Biochem. Behav, 75: 651–659.

PINCEMAIL J., BONJEAN K., CAYEUX K., DEFRAIGNE J. O., 2002- Mécanismes physiologiques de la défense antioxydante, Nutrition clinique et métabolisme, 16 : 233-239.

PIÑEIRO Z., PALMA M., BARROSO C.G., 2001-Analysis of trans-resveratrol in grapes by pressurized fluid extraction-solid phase extraction and HPLC with fluorescence detection. Biol-Act Phytochem Food, 269:226–8.

PINELO M., ZORNOZA B., MEYER A.S., 2008-Selective release of polyphenols from apple skin: mass transfer kinetics during solvent and enzyme-assisted extraction. Sep Purif Technol. 63, (3):620–7.

- PRAKASH MARAN J., MANIKANDAN S., THIRUGNANASAMBANDHAM K., VIGNA NIVETHA C., DINESH R., 2013-Box-Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide. *Carbohydr Polym*, 92. (1):604–11.
- PUERTOLAS E., CREGENZAN O., LUENGO E.A., LVAREZ I., RASO J., 2013-Pulsed-electric-field-assisted extraction of anthocyanins from purple-fleshed potato. *Food Chem*. 136, (3–4):1330–6.
- QUEZEL P., SANTA S., 1963-Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales. Tome II. Ed. CNRS, Paris.
- RAJHA H. N., BOUSSETTA N., LOUKA N., MAROUN R. G., VOROBIEV E., 2014 -A comparative study of physical pretreatments for the extraction of polyphenols and proteins from vine shoots. *Food Research International*, 65: 462–468.
- RAMIC M., VIDOVIEC S., ZEKOVIEC Z., VLADIEC J., CVEJIN A., PAVLIEC B., 2015-Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenolic compounds from Aronia melanocarpa by-products from filter-tea factory. *Ultrason Sonochem*, 23:360–8.
- RECHINGER K. H. ET RECHINGER K. H., 1982 -Akademische Druck-u-Verlagsanstalt. Ed. Flora Iranica, Graz Austria, vol. 150, pp 483 -485.
- REDFERN J., KINNINMONTH M., BURDASS D., VERRAN J., 2014-Using soxhlet ethanol extraction to produce and test plant material (essential oils) for their antimicrobial properties. *J Microbiol Biol Educ*. 15, (1):45–6.
- ROCHA-GUZMAN N.E., GALLEGOS-INFANTE J.A., GONZALEZ-LAREDO R.F., RAMOS-GOMEZ M., RODRIGUEZ-MUNOZ M.E., REYNOSO-CAMACHO R., ROCHA-URIBE A., ROQUE-ROSALES M.R., 2007-Antioxidant effect of oregano (*Lippia berlandieri* v. Shauer) essential oil and mother liquors. *Food Chem*, 102:330–5.
- RODRIGUEZ-ROJO S., VISENTIN A., MAESTRI D., COCERO M.J., 2012-Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents. *J Food Eng*. 109, (1):98–103.
- ROSELLO-SOTO E., GALANAKIS C.M., BRNCIC M., ORLIEN V., TRUJILLO F.J., MAWSON R., et al., 2015-Clean recovery of antioxidant compounds from plant foods, by-products and algae assisted by ultrasounds processing. Modelling approaches to optimize processing conditions. *Trends Food Sci Technol*, 42:134-49.

ROSENTHAL A., PYLE D.L., NIRANJAN K., 1996 -Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzym Microb Technol.*19, (6):402–20.

SAADOUN S., SAIFI I., ZIANE M., 2018- Evaluation des activités biologiques des extraits d'une plante algérienne appartenant au genre *Mentha*. Thèse Magistère, Université des Frères Mentouri Constantine ,22 p.

SALEHI P., SONBOLI A., EFTEKHAR F., NEJAD-EBRAHIMI S., YOUSEFZADI M.,2005 -Essential oil composition, antibacterial and antioxidant activity of the oil and various extracts of *Ziziphora clinipodioides subsp. rigida* (Boiss.) Rech. F. from Iran .*Biol. Pharm. Bull.*, 28: 1892 - 1896.

SANCHEZ-CAMARGO A.P., VALDEES A., SULLINI G., GARCIA-CAÑAS V., CIFUENTES A ., IBAÑEZ E., HERRERO M., 2014-Two-step sequential supercritical fluid extracts from rosemary with enhanced anti-proliferative activity. *J Funct Foods*, 11:293–303.

SCHUIZ H., ÔZKAN G., BARANSKA M., KRFLGER H., ÔZCAN M., 2005- Characterisation of Essential oils plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational spectroscopy*, 39:249 -256.

SEVANIAN A., NORDENBRAND K., KIM E., ERNESTER L., HOCHSTEIN P., 1990 - Microsomal lipid peroxidation: The role of NADPH-cytochrome P 450 reductase and cytochrome P450. *Free Radic Biol Med*, 8: 145-152.

SEZIK E., TUMEN G., 1986 IN ÔZEI M. Z., G6GTI F., HAMILTON J. F., LEWIS A. C.,2005 -Analysis of volatile components from *Ziziphora taurica subsp. taurica* by steam distillation, superheated-water extraction, and direct thermal desorption with GCXGC-TOFMS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382: 115-119.

SHI J., JIANMEI Y., POHORLY J., YOUNG J.C., BRYAN M., WU Y., 2003 - Optimization of the extraction of polyphenols from grape seed meal by aqueous ethanol solution. *J Food Agric Environ.* 1, (2):42–7.

SHIRSATH S.R., SONAWANE S.H., GOGATE P.R., 2012-Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—a review of current status. *Chem Eng Process Process Intensif*, 53:10–23.

SHOUQIN Z., JUN X., CHANGZHENG W., 2005-High hydrostatic pressure extraction of flavonoids from propolis. *J Chem Technol Biotechnol.* 80, (11):50–4.

SIES H., 1993- Strategies of antioxidant defense. *Europe. Journal. Biochemistry*, 215: 213-219.

SILVA J., ABEBE W., SOUSA S. M., DUARTE V. G., MACHADO M. I. L., MATOS F. J. A., 2003 -Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of Eucalyptus. *J. Ethnopharmacologie*, 89: 277–283.

SILVA L.V., NELSON D.L., DRUMMOND M.F.B., DUFOSSEE L., GLORIA M.B.A., 2005-Comparison of hydro distillation methods for the deodorization of turmeric. *Food Research International* .38, (8–9):1087–96.

SMALLFIELD B., 2001 -Introduction to growing herbs for essential oils, medicinal and culinary purposes. *Crop & Food Research*. Number: 45-4.

SPIGNO G., DE FAVERI D.M., 2009-Microwave-assisted extraction of tea phenols: a phenomenological study. *J Food Eng*, 93:210–7.

STOICA R., SENIN R.M., ION R.M., 2013- Ethanol concentration effect on the extraction of phenolic compounds from *Ribes nigrum* assessed by spectrophotometric and HPLC-DAD methods. *Rev Chim*, 64:620–4.

ŠVARC-GAJIĆ J., STOJANOVIE Z., CARRETERO A.S., ROMAN D.A., BORRAS I., VASILJEVIĆ I., 2013-Development of a microwave-assisted extraction for the analysis of phenolic compounds from *Rosmarinus officinalis*. *J Food Eng.* 119, (3):525–32.

SVOBODA K. P., HAMPSON J. B., 1999- Bioactivity of essential oils of selected temperate aromatic plants: antibacterial, antioxidant, anti-inflammatory and other related pharmacological activities.

TIWARI B.K., 2015-Ultrasound: a clean, green extraction technology. *Trends Anal Chem*, 71:100-9.

TSIMOGIANNIS D., CHOULITOU DI E., BIMPILAS A., MITROPOULOU G., KOURKOUTAS Y., OREOPOULOU V., 2017-Exploitation of the biological potential of *Satureja thymbra* essential oil and distillation by-products. *J Appl Res Med Aromat Plants*, 4:12–20.

- TUTIN T. G., 2001 - Flora europaea website. Jardin Botanique Royal Edimbourg.
- VALKO M., LEIBFRITZ D., MONCOL J., CRONIN M.T.D., MAZUR M., 2007-Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 39: 44-48
- VANKAR P.S., 2004-Essential oils and fragrances from natural sources. *Resonance*, 9 (4):30–41.
- VETAL M.D., LADE V.G., RATHOD V.K., 2013-Extraction of ursolic acid from *Ocimum sanctum* by ultrasound: process intensification and kinetic studies. *Chem Eng Process Process Intensif*, 69:24–30.
- VINATORU M., 2001-An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrason Sonochem*, 8:303–13.
- VOROBIEV E., LEBOVKA N.I., VOROBIEV E., LEBOVKA N., 2008-Electro technologies for extraction from food plants and biomaterials Pulsed-electric-fields-induced effects in plant tissues: Fundamental aspects and perspectives of applications, In editors ., New York, Springer: 39–81 p
- WANG J., SUN B., CAO Y., TIAN Y., LI X., 2008-Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran. *Anal Nutr Clin Methods*. 106; (2):804-10.
- WANG H. F., YIH K. H., HUANG K. F., 2010-Comparative study of the antioxidant Activity of forty - five commonly used essential oils and their potential active components, *Journal of Food and Drug Analysis* .18,(1): 24 - 33
- WIJNGAARD H.H., BALLAY M., BRUNTON N., 2012-The optimization of extraction of antioxidants from potato peel by pressurized liquids. *Food Chem*. 133, (4):1123–30.
- WOLLINGER A., PERRINE E., CHAHBOUN J., JEANNOT V., TOURAUD D., KUNZ W., 2016-Antioxidant activity of hydro distillation water residues from *Rosmarinus officinalis L.* leaves determined by DPPH assays. *C R Chim*, 1–12.
- YANG C., XU Y.R., YAO W.X., 2002-Extraction of pharmaceutical components from *Ginkgo biloba* leaves using supercritical carbon dioxide. *J Agric Food Chem*.50, (4):846–9.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

YANG Y., ZHANG F., 2008 -Ultrasound-assisted extraction of rutin and quercetin from *Euonymus alatus* (Thunb) Sieb. *Ultrason Sonochem.* 15, (4):308–13.

YAYI E., GBENOU J.D., AHOUSSE L.A., MOUDACHIROU M., CHALCHAT J.C., 2004 - *Ocimum gratissimum* L., Siège de variation chimique complexe au cours du développement. *Comptes Rendus Chimie*, 7:1013-1018.

ZAPROZHET O. A., KRUSHYNSKA O. A., LIPKOVSKA N. A., BARVINCHENKO V. N., 2004- A new test for the evaluation of total antioxidant activity of herbal products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 52, (1): 21-25.

ZARGARI A., 1995 -Iranian Medicinal Plants. Tehran University Press, Tehran, vol. 4, pp 103 -104.

ZHOU T., XIAO X., LI G., CAI Z., CHROMATOGR J .A., 2011-Study of polyethylene glycol as a green solvent in the microwave-assisted extraction of flavones and coumarin compounds from medicinal plants. 1218, (23):3608–15.

ZIMMERMANN B.F., GLEICHENHAGEN M., 2011-The effect of ascorbic acid, citric acid and low pH on the extraction of green tea: how to get most out of it. *Food Chem.* 124, (4):1543–8.

ZU G ., ZHANG R., YANG L., MA C., ZU Y., WANG W., et al., 2012-Ultrasound-assisted extraction of carnosic acid and rosmarinic acid using ionic liquid solution from *Rosmarinus officinalis*. *Int J Mol Sci.* 13, (9):11027–43.

Résumé

Dans le cadre de l'exploitation et la valorisation de l'une des plantes aromatiques et médicinales poussant à l'état spontané dans la région de Djelfa, à savoir *Ziziphora hispanica* L. Notre travail présente une synthèse bibliographique qui comporte quatre chapitres au cours desquels nous nous sommes intéressés à la présentation de la plante sus-citée, aux différentes techniques d'extraction des huiles essentielles et aux différents paramètres affectant cette étape d'autant plus que celle-ci représente une étape majeure dans la extraction des molécules bioactives présentes dans cette plante.

Mots clés: extraction, huile essentielle, activités biologiques, *Ziziphora hispanica* L.

Abstract

Within the framework of the exploitation and the valorization of one of the aromatic and medicinal plants growing in the spontaneous state in the region of Djelfa, namely *Ziziphora hispanica* L. Our work presents a bibliographical synthesis which comprises four chapters during which we were interested in the presentation of the above-mentioned plant, in the different techniques for extracting essential oils and in the different parameters affecting this step, especially since this represents a major step in the extraction of the bioactive molecules present in this plant.

Key words: extraction, essential oil, biologic activities, *Ziziphora hispanica* L.

ملخص

في إطار استغلال وتثمين أحد النباتات العطرية والطبية النامية في حالة تلقائية في منطقة الجلفة ، وهي *Ziziphora hispanica* L. يقدم عملنا تجميعاً ببيوغرافياً يتكون من أربعة فصول نهتم بها. عرض النبات المذكور أعلاه ، في مختلف التقنيات لاستخراج الزيوت العطرية وفي مختلف العوامل المؤثرة في هذه الخطوة ، خاصة وأن هذا يمثل خطوة كبيرة في استخلاص الجزيئات النشطة بيولوجيا الموجودة في هذا النبات.

الكلمات المفتاحية : الاستخلاص ، الزيت العطري ، الانشطة البيولوجية ، *Ziziphora hispanica* L.