



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE  
Faculté des Sciences et Techniques  
Béni-Mellal



Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques »  
Formation doctorale « Ressources Naturelles, Environnement et Santé »

# THÈSE

Présentée par

**Siham OUROUADI**

Pour obtention du grade du

**DOCTEUR**

*Spécialité : Chimie appliquée*

*Option : Génie des Procédés Agro-Industriels et Environnementaux*

---

**VALORISATION DE L'AIL MAROCAIN (*ALLIUM SATIVUM* L.) :**  
- **PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET NUTRACEUTIQUES ;**  
- **ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU PROCEDE**  
**DE CONSERVATION PAR SECHAGE SOLAIRE CONVECTIF.**

---

Soutenue publiquement le **23 Mars 2019** devant la Commission d'Examen:

<b>A. JAOUAD</b>	Université Cadi Ayyad, F.S. Semlalia, Marrakech	Président
<b>H. HANINE</b>	Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal	Rapporteur
<b>A. IDLIMAM</b>	Université Cadi Ayyad, Ecole Normale Supérieure, Marrakech	Rapporteur
<b>M. BOUZAID</b>	Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal	Rapporteur
<b>A. BOULLI</b>	Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal	Examineur
<b>A. OUATMANE</b>	Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal	Co-Directeur de thèse
<b>A. HASIB</b>	Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal	Directeur de thèse

## **Avant propos**

**Nom et prénom du doctorant : OUROUADI SIHAM**

**Formation doctorale : Ressources Naturelle, Environnement et Santé**

**Année d'inscription en thèse : 2013/2014**

**Directeur de thèse : Aziz Hasib**

**Co-Encadrant : Aaziz Ouatmane**

**Entité de recherche : Equipe : Procédés Agro-Industriels et Environnementaux**

**Thème de recherche :**

**Valorisation de l'ail marocain (*Allium sativum*. L) :**

**- Propriétés physico-chimiques et nutraceutiques ;**

**- Etude expérimentale et modélisation du procédé de conservation par séchage solaire convectif.**

### **1. Publications scientifiques**

1. Siham Ourouadi, Hamid Moumene, Naima Zaki, Abdel-Ali Boulli, Aaziz Ouatmane, Aziz Hasib. Garlic (*Allium Sativum*. L): A Source of Multiple Nutraceutical and Functional Components (Review). *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences JCBPS; Section B*; November 2016 – January 2017, Vol. 7, No. 1; 009-021.
2. Siham Ourouadi, Aziz Hasib, Hamid Moumene, Abdelkrim El Khiraoui, Aaziz Ouatmane, Abdel-Ali Boulli. Bioactive constituents and antioxidant activity of Moroccan garlic (*Allium Sativum*. L). *Journal of Natural Sciences Research*. ISSN 2224-3186 (Paper) ISSN 2225-0921 (Online). Vol X, No.X, 2017

### **2. Articles en cours :**

3. Siham Ourouadi et al. Evaluation of antioxidant, antibacterial and anticancer activities of garlic extracts (*Allium sativum*. L) grown in five Moroccan eco-regions. (*en cours*)
4. Siham Ourouadi et al. Sorption isotherms and thermodynamic properties of Moroccan garlic (*Allium Sativum*. L). (*en cours*)

5. Siham Ourouadi et *al.* Experimental study and modeling by solar convective drying of Moroccan garlic (*Allium Sativum.* L). (*en cours*)

## **2. Communications dans les manifestations scientifiques**

1. S. OUROUADI, A. HASIB, H. MOUMENE, A. BOULLI, A. OUATMANE. Chemistry composition, physiological role and functional components of Moroccan garlic (*Allium sativum.* L). 2ème édition des journées doctoriales (JDoc'15), Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.
2. S. OUROUADI, A. HASIB, M. TILAOUI, H. MOUMENE, A. BOULLI, A. OUATMANE, A. ZYAD. Screening of anticancer and antioxidant activities of Moroccan garlic (*Allium Sativum.* L). The 2<sup>nd</sup> Edition of the international congress on cancer in Beni Mellal (ICCBM'2) Cancer Diseases: Clinical studies, scientific and therapeutic advances, held at Faculty of Sciences and Technology, Beni Mellal, Morocco.
3. Siham OUROUADI, Aziz HASIB, Hamid MOUMENE, Abdel Ali BOULLI, Aaziz OUATMANE. Garlic (*Allium Sativum.* L): A source of multiple nutraceutical and functional components. Rencontre Internationale des Jeunes Chercheurs sur les Plantes Aromatiques et Médicinales, Faculté des Sciences de Meknès, Université Moulay Ismail.
4. Siham OUROUADI, Aziz HASIB, Abdelkrim KHIRAOUI, Hamid MOUMENE, Aaziz OUATMANE, Abdel Ali BOULLI. In vitro antibacterial properties of aqueous garlic extract (AGE) against some selected pathogenic bacteria. Première Journée Scientifique du Doctorant en Biologie de l'USMBA sous le thème : Pharmacologie et agroalimentaire. Faculté des Sciences et Techniques de Fès, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah.
5. Siham OUROUADI, Aziz HASIB, Naima ZAKI, Abdelkrim KHIRAOUI, Hamid MOUMENE, Aziz OUATMANE, Abdel-Ali BOULLI, Screening of Antibacterial and Antioxidant Properties of Moroccan Garlic (*Allium sativum.* L). The Third Edition of the International Congress "Microbial Biotechnologies for Development", MICROBIOD 3. The Moroccan Association of Biotechnologies and Protection of Natural Resources, Mohammedia.

6. Siham OUROUADI, Aziz HASIB, Abdelkrim KHIRAOUI, Hamid MOUMENE, Aziz OUATMANE, Abdel-Ali BOULLI. Screening of the polyphenolic contents and antioxidant properties of garlic. La Première Edition du Congrès International des Sciences Pharmaceutiques (CISPharm 2016). Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

# Remerciements

*Ce travail de thèse est le fruit d'un travail collectif de nombreuses personnes, il a été réalisé au sein du laboratoire de l'équipe des Procédés Agroindustriels et Environnementaux (EPAIE) sous la direction et l'encadrement de Monsieur le professeur Aziz HASIB.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Nabil HMINA, Président de l'Université Sultan Moulay Slimane, Monsieur Ahmed ZEGHAL, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Monsieur Khalid HABBARI, Vice doyen de la recherche scientifique et Monsieur Saïd EL MELIANI, Directeur de centre d'études doctorales, pour l'importance qu'ils ont donné à la recherche scientifique. Qu'ils trouvent ici ma reconnaissance et mon grand respect.*

*J'exprime mes plus vifs remerciements à mon encadrant monsieur Aziz HASIB, mon co-encadrant monsieur Aaziz OUATMANE, professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal. Leurs conseils, leur gentillesse et leurs grandes connaissances scientifiques m'ont aidée à réaliser ce travail.*

*J'ai beaucoup aimé travailler avec l'équipe du Laboratoire de l'Énergie Solaire et Plantes Aromatiques et Médicinales (LESPAM) à l'École Nationale Supérieure Marrakech. Une équipe dynamique et collaborateur, en particulier Monsieur Mohamed KOUHILA directeur du laboratoire et Monsieur Abdelkader LAMHARAR. Un tout grand merci à Monsieur Ali IDLIMAM, d'avoir mis toute son ingéniosité et sa patience et son savoir faire dans le développement de notre procédé de séchage.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Abdelmajid ZYAD, Madame Hafida HANINE et Madame Naima ZAKI, professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal pour leurs aides dans la réalisation de ce travail, leurs encouragements et leurs remarques, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*A Messieurs les membres de jury, j'exprime ma plus profonde reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Qu'il me soit permis de vous témoigner ma très haute considération et ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier chaque personne qui m'a aidée de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail et spécialement mes collègues de l'équipe des Procédés Agroindustriels et Environnementaux, pour toutes les aides précieuses.*

## RESUME

L'ail (*Allium Sativum*. L) appartient à la famille des liliacées. C'est une plante aromatique, herbacée, bulbeuse et vivace connue depuis l'antiquité. L'ail a suscité de l'intérêt au cours du temps, aussi bien pour ses qualités culinaires que pour ses effets pharmacologiques. Cependant, sa production et son exploitation au niveau national restent limitées. C'est dans ce sens que ce travail vise la caractérisation et la valorisation de l'ail marocain. Pour ce faire, nous avons réalisé en première partie une caractérisation morphologique et physico-chimique détaillée de cette plante au niveau de cinq régions de provenance représentatives du Maroc. Dans cette partie nous avons également procédé à la technique spectrophotométrique indirecte pour la quantification des Thiosulfates en utilisant le composé d'acide disulfure 5, 5-dithiobis (acide 2-nitrobenzoïque) (DTNB) dont le dosage est basé sur la réaction des thiosulfates avec un excès de cystéine.

La deuxième partie est consacrée à l'analyse de ses propriétés thérapeutiques à travers l'étude de l'activité antioxydante, antibactérienne, antifongique et anticancéreuse d'extraits aqueux et de l'huile essentielle de l'ail.

Le troisième volet de notre étude met le point sur le procédé de conservation de l'ail et nous avons eu recours au séchage solaire à convection. L'objectif visé dans ce volet est d'étudier les conditions thermodynamiques de conservation et la cinétique de séchage de l'ail marocain.

Dans le dernier volet, nous avons accompli notre sujet de recherche par l'étude de l'impact du séchage à différentes températures étudiées sur la qualité biochimique et thérapeutique de l'ail. De ce fait, nous avons procédé au dosage des composés organosoufrés et des composés phénoliques et à l'analyse de l'activité antioxydante, anticancéreuse et antifongique de l'ail séché.

**Mot clés :** l'ail, *Allium Sativum*. L, thiosulfate, cystéine, activité antioxydante, antibactérienne, antifongique, anticancéreuse, extraits aqueux, huiles essentielles, séchage solaire à convection, qualité biochimique et thérapeutique, composés phénoliques, ail séché.

## ABSTRACT

Garlic (*Allium Sativum*. L) belongs to the family Liliaceae. It is an aromatic, herbaceous, bulbous and perennial plant known since ancient time. Garlic has attracted interest over time, for both culinary qualities and pharmacological effects. However, its production and exploitation at the national level remains limited.

The purpose of this study is to evaluate the important characteristics of garlic taken from five representative areas of Morocco. In this part we also performed the indirect spectrophotometric technique for the quantification of thiosulfinates using the disulfide compound 5,5-dithiobis (2-nitrobenzoic acid) (DTNB). This assay is based on the reaction of thiosulfinate with excess of cysteine.

Therefore, the second part of the present research is devoted for the analysis of the therapeutic properties of garlic. For this reason, we have studied the antioxidant, antibacterial, antifungal and anticancer activity of aqueous extracts and the essential oil fraction.

The third part of our study focuses on the process of preserving garlic using solar convection drying in order to study thermodynamic conditions of conservation and drying kinetics of Moroccan garlic.

We completed our research topic by studying the impact of drying at different temperatures on the biochemical and therapeutic quality of garlic particularly the organosulfur and phenolic content and the antioxidant, anticancer and antifungal activity.

**Key words:** Garlic, *Allium Sativum*. L, thiosulfinate, cysteine, antioxidant, antibacterial, antifungal and anticancer activity, solar convection drying, biochemical and therapeutic quality, aqueous extracts, essential oil, dried garlic.

# ملخص

ينتمي الثوم إلى عائلة الزنبق. وهو نبات عطري عشبي بصلي ومعمر معروف منذ العصور القديمة نظراً لاستعماله في الطبخ وللميزات الاستشفائية. ومع ذلك، لا يزال إنتاجه واستغلاله على المستوى الوطني محدودين. تدخل دراستنا هذه في إطار التوصيف والتثمين للثوم ولأجل هذه الغاية قمنا بإجراء دراسة للميزات المورفولوجية وللجودة التكنولوجية للثوم منتقى من خمس مناطق تمثل المغرب. في هذه الجزء من البحث، أجرينا أيضاً بقياس التيوسلفينات باعتماد تقنية طيفية غير مباشرة باستخدام مركب ثاني كبريتيد 5،5-ديثيوبيس (حمض نترو بنزويك 2) ويستند الفحص على تفاعل التيوسلفينات مع فائض السيستين.

يلعب الثوم دوراً هاماً في الطهي ويتميز بخصائصه الدوائية، ولهذا تم تخصيص الجزء الثاني من هذه الدراسة لتحليل خصائصه العلاجية. لقد درسنا لهذا الغرض النشاط المضاد للأكسدة، مضاد للجراثيم، مضاد للفطريات والمضاد للسرطان للمستخلصات المائية والزيوت الأساسية للثوم.

يركز الجزء الثالث من دراستنا على عملية الحفاظ على الثوم باستخدام التجفيف الحراري. الهدف من هذا العمل هو دراسة الظروف الحرارية الديناميكية للحفظ وحركية تجفيف الثوم المغربي.

في الجزء الأخير، أكملنا موضوع البحث من خلال دراسة تأثير التجفيف في درجات حرارة مختلفة على الجودة البيوكيميائية والعلاجية للثوم. وذلك بتحديد المركبات الكبريتية والفينولية مع دراسة النشاط المضاد للأكسدة، مضاد للسرطان ومضاد للفطريات للثوم المجفف.

**الكلمات المفتاحية:** الثوم، الميزات المورفولوجية، الجودة التكنولوجية، التيوسلفينات، السيستين، النشاط المضاد للأكسدة، مضاد للجراثيم، مضاد للفطريات، مضاد للسرطان، المستخلصات المائية، الزيوت الأساسية، التجفيف الحراري، الجودة البيوكيماوية، المركبات الفينولية.

# Liste d'abréviations

ABTS: 2,2'-azynobis-[3-ethylbenzothiazoline-6- sulfonicacid]

ACSO : S-Alk(en)ylcystéine sulfoxydes

Al : Aluminium

AlCl<sub>3</sub>: Trichlorure d'aluminium

ANOVA: Analyse de la variance

AOAC: Official Methods of Analysis

ATCC : American Type Culture Collection

a<sub>w</sub>: Activités d'eau

A<sub>wop</sub> : Activité de l'eau optimale

Ca: Calcium

C.C.S : Courbe Caractéristique de Séchage

CD<sup>4+</sup> : Lymphocytes T

CMI : Concentration Minimale Inhibitrice

CoCl<sub>2</sub>: Chlorure de cobalt(II)

CoF: Fluorure de cobalt(II)

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

CuCl<sub>2</sub>: Chlorure de cuivre(II)

DADS : Diallyl disulfure

DAS : Diallyl-sulfide

DATS : Diallyl trisulfure

ddl : Langage de définition de données

Deff : Diffusivité effective

DMEM: Dulbecco's Modified Eagle's medium

DMSO: Diméthylsulfoxyde

DO : Densité optique

DPPH: 2,2-diphényl-picrylhydrazyl

DPS : Dipropyl-sulfide

DPDS : Dipropyl-disulfide

DTDP : 4,4'-dithiodipyridine

DTNB: 5,5'-dithio-bis (2-nitrobenzoic acid)

Ea : Energie d'activation

EAG : Equivalent d'acide gallique

E. Coli : Escherichia coli

ED: Electrochemical Detection

EDTA : Éthylène Diamine Tétra-Acétique

EMR : Erreur moyenne relative

EQ: Equivalent de la quercitrine

ESM : Erreur standard de la teneur en eau du produit

FAO : Food And Agriculture Organisation

FAOSTAT : Food And Agriculture Organisation Of the United Nations

Fe: Fer

GC : Gas Chromatography

GC-MS : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

GC-FPD : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Détecteur à Photométrie de Flamme

GSH : Glutathion réduit

$h_1$  : Chaleur de condensation de la vapeur d'eau pure (kJ/mol)

$h_2$ : Chaleur intégrale de sorption des couches d'eau supplémentaire (kJ/mol)

HDL : Lipoprotéines de haute densité

HE : Huile essentielle

HPLC : High Pressure Liquid Chromatography

HRE : Humidité relative d'équilibre

HR : Humidité relative

ICP-AES : Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'argon à Couplage Inductif

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

K : Potassium

KCH<sub>3</sub>O: Potassium methanolate

KCO<sub>3</sub>: Carbonate de potassium

KCH<sub>3</sub>CO: Acétate de potassium

KCl : Chlorure de potassium

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Carbonate de potassium

KF: Fluorure de potassium

KI: Iodure de potassium  
KOH: Hydroxyde de potassium  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfate de potassium  
LDL : Lipoprotéines de basse densité  
LESPAM : Laboratoire d'Energie Solaire et des Plantes Aromatiques et Médicinales  
LiBr: Bromure de lithium  
LiCl: Chlorure de lithium  
L<sub>v</sub> : Chaleur latente de vaporisation  
MAS : Méthyl allyl-sulfide  
MADS : Méthyl allyl-disulfide  
MATS : Méthyl allyl-trisulfide  
Mg : Magnésium  
MgCl<sub>2</sub>: Chlorure de magnésium  
Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Nitrate de magnésium  
Mh : Masse du produit  
mM : Millimole  
mmol : Millimole  
Mn : Manganèse  
Me : Masse d'eau  
M.S : Matière sèche  
MS : Spectrométrie de Masse  
MTT : 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5-diphényl tétrazolium bromide  
4-MP: 4-mercaptopyridine  
Na: Sodium  
NaBr: Bromure de sodium  
NaCl: Chlorure de sodium  
NK : Not Killers  
NaOAc: Acétate de sodium  
NTB : 2-Nitro-5-thiobenzoate  
Θ: température exprimée en °C  
OSC : Composés organosoufrés  
PDA: Potatoes dextrose d'agar  
PBS : Tampon phosphate salin  
qst : Chaleur iso stérique nette

Qst : Chaleur isostérique  
Pv : Pression de vapeur  
R : Constante du gaz parfait  
S.aureus : Staphylococcus aureus  
SAC : S-allylcystéine  
SAMC: S-allylmercaptocystéine  
SD : Déviation Standard  
Se : Sélénium  
Si : Silice  
SPSS: Statistical Package for the Social Sciences  
STD : Simulation thermique dynamique  
SVF: Sérum de veau fœtal  
T : Température  
T<sub>β</sub>: température isocinétique  
TFAA : Anhydride d'Acide Trifluoroacétique  
TS : Thiosulfinate  
X : Teneur en eau  
X\*: Teneur en eau réduite  
X<sub>eq</sub> : Teneur en eau d'équilibre  
X<sub>eqi,exp</sub> : Teneur en eau expérimentale d'équilibre  
X<sub>eqi,pre</sub> : Teneur en eau prédite d'équilibre  
UFC : Unité Formant Colonie  
UV : Ultraviolet  
VIH: Virus de l'Immunodéficiência Humaine  
Zn : Zinc  
ΔG: Variation de l'énergie libre  
ΔS : Entropie différentielle

# Liste des figures

Figure 1: Quelques exemples d'espèces ornementales du genre <i>Allium</i> (Leblond, 2006).....	9
Figure 2: Culture de l'ail .....	10
Figure 3: Récolte de l'ail .....	12
Figure 4: Bulbes et caïeux d'ail cultivé de la région de Tétouan (Béni Hssan) .....	12
Figure 5: Pourriture basale fusarienne de l'ail (Allen, 2009).....	13
Figure 6: Teigne du poireau sur une feuille d'ail (Allen, 2009).....	13
Figure 7: Production d'ail au Maroc .....	16
Figure 8: Composition florale de l'ail .....	16
Figure 9: Exemples de sulfoxydes présents dans les alliums (Apawu, 2009).....	19
Figure 10: Structure des thiosulfates (Olech et Zaborska, 2012) .....	20
Figure 11: L'alliine est le substrat de l'enzyme allinase.....	20
Figure 12: Structure chimique du radical libre DPPH (Popovici et <i>al.</i> , 2009).....	24
Figure 13: Formation de l'ABTS <sup>•+</sup> par un oxydant persulfate de potassium.....	25
Figure 14: Allure générale des isothermes de sorption .....	45
Figure 15: Différentes régions de la courbe de sorption .....	46
Figure 16: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC (1984) .....	47
Figure 17: Schéma d'une unité du dispositif expérimental .....	53
Figure 18: Carte représentant les zones d'échantillonnage de l'ail .....	57
Figure 19: Caractéristiques agro-morphologique des gousses d'ail des cinq provenances Marocaines	65
Figure 20: Concentration du NTB formé dans les tubes contenant l'extrait d'ail sans thiosulfates...	72
Figure 21: Concentration du NTB formé dans les tubes contenant l'extrait d'ail avec thiosulfates..	72
Figure 22: Concentration de l'allicine en fonction de la concentration d'extrait de l'ail.....	73
Figure 23: Teneur en phénols totaux de l'ail de cinq régions de provenance .....	75
Figure 24: Teneur en flavonoïdes de l'ail de cinq régions de provenance .....	76
Figure 25: Teneur en flavonols de l'ail de cinq régions de provenance.....	76
Figure 26: test de diffusion par puits.....	84
Figure 27: Représentation schématique des dépôts en puits .....	84
Figure 28: Zone d'inhibition des bactéries.....	85
Figure 29: la CMI bactérienne.....	85
Figure 30: Activité antiradicalaire de l'ail dans cinq régions du Maroc en utilisant le test de DPPH ..	91
Figure 31: Activité antiradicalaire de l'ail dans cinq régions du Maroc en utilisant le test d'ABTS....	92
Figure 32: Corrélation entre la capacité antioxydant du radical DPPH et ABTS et la teneur en composés phénoliques et en thiosulfates.....	94
Figure 33: Zone d'inhibition des différentes concentrations des extraits aqueux d'ail issus des cinq régions du Maroc contre <i>Staphylococcus aureus</i> .....	97
Figure 34: Zone d'inhibition des différentes concentrations des extraits aqueux d'ail issus des cinq régions du Maroc contre <i>Escherichia Coli</i> .....	98
Figure 35 : Zone d'inhibition des différentes concentrations des extraits aqueux d'ail issus des cinq régions du Maroc contre <i>Klebsiella pneumoniae</i> .....	99
Figure 36: CMI de l'extrait aqueux d'ail contre <i>Escherichia coli</i> .....	101
Figure 37 : CMI de l'extrait aqueux de l'ail contre <i>Klebsiella pneumoniae</i> .....	102
Figure 38 : CMI de l'extrait aqueux de l'ail contre <i>S.Aureus</i> .....	103
Figure 39: Effet de la concentration d'extrait aqueux d'ail sur la zone d'inhibition.....	106

Figure 40: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux contre <i>Fusarium oxysporum</i> après 24h d'incubation. pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%).....	108
Figure 41: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%) contre <i>Fusarium oxysporum</i> après 3 jours d'incubation. ....	109
Figure 42: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%) contre <i>Fusarium oxysporum</i> après 7 jours d'incubation. ....	110
Figure 43: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre <i>Fusarium oxysporum</i> après 24 h d'incubation.....	111
Figure 44: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre <i>Fusarium oxysporum</i> après 3 jours d'incubation. ...	112
Figure 45: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre <i>Fusarium oxysporum</i> après 7 jours d'incubation. ...	113
Figure 46: Cinétique de l'activité de l'extrait aqueux issu de Ben Hmed contre <i>Fusarium oxysporum</i> .....	114
Figure 47: Cinétique de l'activité de l'huile essentielle issue de Ben Hmed contre <i>Fusarium oxysporum</i> .....	114
Figure 48: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75% et 100%) contre <i>Verticillium dahliae</i> après 24 h d'incubation. ....	115
Figure 49: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%) contre <i>Verticillium dahliae</i> après 3 jours d'incubation. ....	116
Figure 50: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre <i>Verticillium dahliae</i> après 24h d'incubation. ....	117
Figure 51: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre <i>Verticillium dahliae</i> après 3 jours d'incubation. ....	118
Figure 52: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0,125%; 0,25%; 0,5% et 1%) contre <i>Verticillium dahliae</i> après 7 jours d'incubation. ....	119
Figure 53: Effet des huiles essentielles d'ail sur la viabilité cellulaire de quatre lignées de cellules cancéreuses.....	121
Figure 54: Bocal théorique utilisé pour les isothermes de sorption .....	127
Figure 55: Bocal expérimental pour déterminer les isothermes de sorption .....	128
Figure 56: Couvercle utilisé contre la condensation .....	129
Figure 57: Coupe schématique du séchoir solaire indirect (LESPAM, ENS Marrakech).....	131
Figure 58: Gousses d'ail.....	132
Figure 59: Découpage des gousses d'ail .....	132
Figure 60: Gousses d'ail découpées en tranches de 1 mm .....	132
Figure 61: Influence de la température sur les isothermes de désorption.....	137
Figure 62: Influence de la température sur les isothermes d'adsorption.....	137
Figure 63: Cycle d'hystérésis à $\theta = 30^{\circ}\text{C}$ .....	138
Figure 64: Cycle d'hystérésis à $\theta = 40^{\circ}\text{C}$ .....	138
Figure 65: Cycle d'hystérésis à $\theta = 50^{\circ}\text{C}$ .....	138
Figure 66: Isostères de désorption pour l'ail marocain .....	145
Figure 67: Isostères d'adsorption pour l'ail marocain.....	145
Figure 68: Chaleurs isostériques nettes d'adsorption et de désorption en fonction de la teneur en eau d'équilibre .....	146
Figure 69: Entropie différentielle de sorption en fonction de la teneur en eau d'équilibre.....	147
Figure 70: Théorie de compensation enthalpie/entropie .....	149
Figure 71 : Théorie de compensation enthalpie/entropie .....	150
Figure 72: L'ail avant séchage (a) et après séchage à $40^{\circ}\text{C}$ (b) .....	152

Figure 73: L'ail avant séchage (c) et après séchage à 50°C (d) .....	152
Figure 74: L'ail avant séchage (e) et après séchage à 60°C (f) .....	152
Figure 75: L'ail avant séchage (g) et après séchage à 70°C (h) .....	153
Figure 76: L'ail avant séchage (i) et après séchage à 80°C (j) .....	153
Figure 77: Masse de l'ail en fonction du temps .....	154
Figure 78: Teneur en eau de l'ail en fonction du temps .....	155
Figure 79: Vitesse de séchage en fonction du temps .....	155
Figure 80: Vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau .....	156
Figure 81: Courbe caractéristique de séchage de l'ail .....	157
Figure 82: Effet de la température sur le coefficient de diffusion effectif .....	161
Figure 83: Diagramme des coordonnées de la réaction .....	162
Figure 84: Influence de la température de séchage sur le coefficient de diffusion de l'eau dans l'ail .....	163
Figure 85 : Effet de la température du séchage sur la concentration de l'allicine .....	167
Figure 86: Effet de la température du séchage sur les composés phénoliques .....	169
Figure 87: Effet de la température du séchage sur l'activité antioxydante .....	170
Figure 88: Effet de la température sur la cytotoxicité de l'ail .....	171
Figure 89: Effet de la température sur l'activité antifongique de l'ail contre <i>Fusarium Oxysporium</i> après 24h (a), 3j (b) et 7j (c) d'incubation .....	172
Figure 90: Effet de la température sur l'activité antifongique de l'ail contre <i>Verticilium dalea</i> après 24h (a), 3j (b) et 7j (c) d'incubation .....	173

# Liste des tableaux

Tableau 1: Classification des Angiospermes selon Cronquist, d'après le système d'Arthur Cronquist .	7
Tableau 2: Production mondiale de l'ail en milliers de tonne. Source : FAO-CTIFL .....	14
Tableau 3: Evolution des exportations d'ail par l'Espagne en tonnes, source Eurostat (France Agrimer, 2017).....	15
Tableau 4: Composition chimique de l'ail frais (Favier et <i>al.</i> , 1995, Souci et <i>al.</i> , 1994) .....	17
Tableau 5: les oligo-éléments présents dans l'ail frais (Sendi, 1995) .....	18
Tableau 6: Effet de l'allicine sur divers champignons pathogènes (Ankri et Mirelman, 1999).....	28
Tableau 7: Conditions utilisées pour la méthode HPLC .....	36
Tableau 8: Modèles pour les isothermes de sorption .....	48
Tableau 9: Humidités relatives de l'air au-dessus des solutions salines saturées (à 25°C).....	51
Tableau 10: Humidités relatives de l'air au-dessus des solutions salines saturées à différentes températures .....	51
Tableau 11: Activité de l'eau de solutions salines saturées.....	52
Tableau 12: Composition physicochimique de l'ail des cinq régions de provenance marocaines.....	68
Tableau 13: Interactions entre les régions concernant les teneurs en composition biochimique .....	68
Tableau 14: Corrélation entre les paramètres biochimiques de l'ail marocain de cinq régions de provenance.....	69
Tableau 15 : Composition minérale d'ail (exprimée en mg par 100 g MS) dans cinq régions de provenance Marocaines.....	70
Tableau 16: Concentration de l'allicine présente dans les échantillons provenant de cinq régions du Maroc .....	74
Tableau 17: Interaction entre les régions concernant la teneur en thiosulfates .....	74
Tableau 18: Interaction entre les régions concernant les teneurs en composés phénoliques et en thiosulfates. ....	76
Tableau 19: Comparaison de la composition biochimique de l'ail marocain avec celle d'autre pays de provenance.....	77
Tableau 20: Caractéristiques et conditions de culture des trois souches bactériennes .....	83
Tableau 21 : Spectre d'activité antibactérienne (Diamètre de la zone d'inhibition en mm) des extraits aqueux d'ail à différentes concentrations sur <i>Staphylococcus aureus</i> en fonction de la région de provenance de l'ail .....	95
Tableau 22: Spectre d'activité antibactérienne (Diamètre de la zone d'inhibition en mm) des extraits aqueux d'ail à différentes concentrations sur <i>Escherichia coli</i> en fonction de la région de provenance de l'ail.....	95
Tableau 23: Spectre d'activité antibactérienne (Diamètre de la zone d'inhibition en mm) des extraits aqueux d'ail à différentes concentrations sur <i>Klebsiella pneumoniae</i> en fonction de la région de provenance de l'ail .....	96
Tableau 24: Valeurs CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> et <i>Klebsiella pneumoniae</i> .....	104
Tableau 25: Résultats de CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre <i>S.aureus</i>	104
Tableau 26: Résultats de CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre <i>E. Coli</i> ...	105
Tableau 27: Résultats CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre <i>klebsiella pneumoniae</i> .....	105
Tableau 28: Concentration permettant de détruire 50% de la lignée cellulaire P815.....	122

Tableau 29: Activité des sels en fonction de la température .....	127
Tableau 30: Quantités de l'eau distillée (en ml) à mettre dans les bocaux en fonction du sel .....	127
Tableau 31: Equations caractéristiques du séchage.....	134
Tableau 32: Teneurs en eau d'équilibre de désorption pour l'ail marocain .....	135
Tableau 33: Teneurs en eau d'équilibre d'adsorption pour l'ail marocain.....	136
Tableau 34: les modèles utilisés pour les isothermes de sorption .....	140
Tableau 35: Valeurs des paramètres des modèles utilisés ainsi que leurs caractéristiques statistiques .....	141
Tableau 36: Activités de l'eau à la température T pour une teneur en eau fixée pour la désorption ..	144
Tableau 37: Activités de l'eau à la température T pour une teneur en eau fixée pour l'Adsorption..	144
Tableau 38: Chaleurs isostériques et entropies différentielles de désorption.....	146
Tableau 39: Chaleurs isostériques et entropies différentielles d'adsorption .....	146
Tableau 40: Valeurs de la température isocinétique et de l'énergie libre à cette température .....	150
Tableau 41: Masse initiale et masse sèche obtenues par séchage de l'ail à 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C.....	153
Tableau 42: Moyenne des coefficients des modèles décrivant la loi de séchage .....	158
Tableau 43: Valeurs de la diffusivité effective $D_{eff}$ de l'ail marocain pour différentes conditions aérothermiques .....	162
Tableau 44: Teneur en composés phénoliques après séchage à différentes températures.....	168

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>4</b>
<b>CHAPITRE I. GENERALITE SUR L'AIL.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Définition étymologique de l'ail.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. Historique .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Etude botanique de l'ail .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1. Classification botanique .....</b>	<b>6</b>
<b>I.4. Production de l'ail.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1. Exigences climatiques .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.2. Culture de l'ail .....</b>	<b>9</b>
<b>I.5. La production géographique de l'ail.....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.1 La production de l'ail dans le monde .....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.2. La production de l'ail au Maroc .....</b>	<b>15</b>
<b>I.6. La composition de l'ail .....</b>	<b>16</b>
<b>I.6.1. La composition florale de l'ail.....</b>	<b>16</b>
<b>I.6.2. La composition chimique.....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II : LES PROPRIETES NUTRACEUTIQUES DE L'AIL.....</b>	<b>21</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>II.1. Effets sur le système vasculaire.....</b>	<b>21</b>
<b>II.2. Effets hypoglycémiants .....</b>	<b>22</b>

<b>II.3. Effets hypolipémiants.....</b>	<b>22</b>
<b>II.4. Effets antioxydants.....</b>	<b>22</b>
<b>II.4.1 Quelques méthodes d'études des antioxydants .....</b>	<b>23</b>
<i>a. La méthode utilisant le radical libre DPPH• .....</i>	<i>23</i>
<i>b. Méthode d'ABTS .....</i>	<i>24</i>
<b>II.5. Effets anti- cancérigènes .....</b>	<b>25</b>
<b>II.6. Effets anti-parasitaires.....</b>	<b>26</b>
<b>II.7. Effets anti-viraux.....</b>	<b>27</b>
<b>II.8. Effets anti-bactérien.....</b>	<b>27</b>
<b>II.9. Effets antifongiques.....</b>	<b>28</b>
<b>II.10. Prévention du rhume .....</b>	<b>29</b>
<b>II.11. Modifications des sécrétions respiratoires .....</b>	<b>29</b>
<b>II.12. Effet hypocholestérolémiant.....</b>	<b>29</b>
<b>II.13. Inhibition de l'agrégation plaquettaire et propriétés antithrombiques</b>	
<b>30</b>	
<b>II.14. Effet sur la digestion .....</b>	<b>30</b>
<b>II.15. Autres propriétés de l'ail .....</b>	<b>31</b>
<b>II.16. Toxicité de l'ail.....</b>	<b>31</b>
<b>CHAPITRE III : METHODES D'ANALYSE DES COMPOSANTS</b>	
<b>BIOACTIFS DE L'AIL.....</b>	<b>34</b>
<b>III.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....</b>	<b>34</b>

<b>III.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance .....</b>	<b>35</b>
<b>III.3. Méthodes Spectrophotométriques.....</b>	<b>37</b>
<b>CHAPITRE IV: PROCEDES DE CONSERVATION .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.1. Quelques techniques usuelles dans la conservation des aliments .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.1.1. Déshydratation .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.1.2. Lyophilisation.....</b>	<b>38</b>
<b>IV.1.3 Salage/fumage .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.1.4 Pasteurisation .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.1.5. Appertisation.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.1.6 Réfrigération .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.1.7. Surgélation .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.1.8. Nouvelles techniques de conservation .....</b>	<b>40</b>
<b>IV. 2. Séchage solaire comme procédé de conservation .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.2.1. Généralité .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.2.2. Principe du séchage.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.3. Séchage solaire convectif.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.3.1. Aperçu sur le séchage solaire convectif de l'ail .....</b>	<b>43</b>
<b>IV.4. Isothermes de sorption.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.4.1. Teneur en eau .....</b>	<b>44</b>
<b>IV.4.2. Activité de l'eau .....</b>	<b>44</b>
<b>IV.4.3. Formes et modèles des isothermes de sorption .....</b>	<b>46</b>
<b>IV.4.4. Modèles pour décrire les isothermes de sorption .....</b>	<b>48</b>
<b>IV.4.5. Intérêt pratique des isothermes de sorption .....</b>	<b>49</b>
<b>IV.4.6. Mesure des isothermes de sorption .....</b>	<b>49</b>

<b>IV.4.7. Organigramme d'obtention des isothermes de sorption .....</b>	<b>50</b>
<b>IV.4.8 Méthodes gravimétriques (statique).....</b>	<b>50</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>53</b>
<b>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE I : CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE ET BIOCHIMIQUE DE L'AIL MAROCAIN.....</b>	<b>55</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>56</b>
<b>I.1. Matériel et Méthodes.....</b>	<b>56</b>
<b>I.1.1. Matériel végétal .....</b>	<b>56</b>
<b>I.1.2. Détermination des caractéristiques morphologiques .....</b>	<b>57</b>
<b>I.1.3. Détermination des caractéristiques biochimiques.....</b>	<b>57</b>
I.1.3.1. Teneur en matière sèche .....	57
I.1.3.2. Teneurs en sucres .....	58
I.1.3.3. Teneur en fibres.....	59
I.1.3.4. Protéines brutes .....	59
I.1.3.5. Matière grasse .....	59
I.1.3.6. Détermination de la teneur en cendres .....	59
I.1.3.7. Teneur en minéraux.....	60
I.1.3.8. Détermination de la concentration des thiosulfates.....	61
I.1.3.9. Dosage des composés phénoliques .....	62
I.1.3.10. Analyse statistique des données .....	64
<b>I.2. Résultats et discussion .....</b>	<b>65</b>
<b>I.2.1. Caractéristiques morphologiques de l'ail .....</b>	<b>65</b>
I.2.1.1. Longueur des gousses.....	65
I.2.1.2. Largeur des gousses .....	65
<b>I.2.2. Caractéristiques biochimiques de l'ail.....</b>	<b>66</b>
I.2.2.1. Matière sèche.....	66
I.2.2.2. Protéines .....	66
I.2.2.3. Matière grasse .....	66
I.2.2.4. Teneurs en sucres totaux .....	67

I.2.2.5. Teneur en fibres.....	67
I.2.2.6. Corrélation entre les paramètres biochimiques étudiés.....	69
I.2.2.7. Composition minérale.....	69
I.2.2.8. Teneur en Thiosulfates dans les extraits de l'ail.....	71
I.2.2.9. Teneur en phénols totaux des extraits de l'ail.....	74
<b>I.2.3. Comparaison de l'ail marocain avec autres pays de provenance.....</b>	<b>77</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>CHAPITRE II : EVALUATION DE LA QUALITE NUTRACEUTIQUE DE L'AIL MAROCAIN.....</b>	<b>80</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>81</b>
<b>II.1. Matériel et méthodes.....</b>	<b>81</b>
<b>II.1.1. Evaluation de l'activité antioxydante.....</b>	<b>81</b>
II.1.1.1. Test de piégeage du radical libre DPPH.....	81
II.1.1.2. Test d'ABTS.....	82
<b>II.1.2. Evaluation de l'activité antibactérienne.....</b>	<b>82</b>
<b>II.1.3. Evaluation de l'activité antifongique.....</b>	<b>86</b>
<b>II.1.4. Évaluation de l'activité anticancéreuse.....</b>	<b>88</b>
<b>II.2. Résultats et discussion.....</b>	<b>91</b>
<b>II.2.1. Activité antioxydante.....</b>	<b>91</b>
II.2.1.1. Méthode de DPPH.....	91
II.2.1.2. Méthode d'ABTS.....	92
<b>II.2.2. Effet antibactérien des extraits aqueux d'ail.....</b>	<b>94</b>
II.2.2.1. Effet de l'extrait d'ail sur <i>Staphylococcus aureus</i> .....	94
II.2.2.2. Effet de l'extrait d'ail sur <i>Escherichia coli</i> .....	95
II.2.2.3. Effet de l'extrait d'ail sur <i>Klebsiella pneumoniae</i> .....	96
II.2.2.4. Détermination de la CMI des extraits aqueux d'ail.....	100
<b>II.2.3. Activité antifongique.....</b>	<b>106</b>
III.2.3.1. Croissance mycélienne.....	106
II.2.3.2. Cinétique de la croissance mycélienne.....	114

<b>II.2.4. Activité anticancéreuse .....</b>	<b>121</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>123</b>
<b>CHAPITRE III : ETUDE DES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DE CONSERVATION ET DES CINETIQUES DE SECHAGE .....</b>	<b>125</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>126</b>
<b>III.1. Matériel et méthodes .....</b>	<b>126</b>
<b>III.1.1. Isothermes de sorption .....</b>	<b>126</b>
III.1.1.1. Préparation des sels dans les bocaux à une température T donnée .....	126
<b>III.1.2. Séchage solaire convectif .....</b>	<b>130</b>
III.1.2.1. Description du système de séchage .....	130
III.1.2.2. Protocole expérimental .....	131
III.1.2.3. Ajutement de la courbe de séchage .....	133
<b>III.2. Résultats et discussion .....</b>	<b>135</b>
<b>III.2.1. Isothermes de sorption .....</b>	<b>135</b>
III.2.1.1. Modélisation des isothermes de sorption.....	139
III.2.1.2. Enthalpie et entropie différentielle .....	142
III.2.1.3. Corrélation empirique de la chaleur isostérique nette de l'ail marocain .....	146
III.2.1.4. Corrélation empirique de l'entropie différentielle de sorption .....	147
III.2.1.5. Théorie de compensation .....	147
III.2.1.6. Mesure de l'activité de l'eau optimale .....	150
<b>Conclusion .....</b>	<b>151</b>
<b>III.2.2. Séchage solaire convectif .....</b>	<b>152</b>
III.2.2.1. Courbes de séchages obtenues.....	154
III.2.2.2. Détermination de la courbe caractéristique du séchage.....	156
III.2.2.3. Lissage de la courbe de séchage .....	158
III.2.2.4. Coefficient effectif de diffusion .....	159
IV.2.2.5. Energie d'activation .....	162
<b>Conclusion .....</b>	<b>164</b>

<b>CHAPITRE IV : IMPACT DU SECHAGE CONVECTIF SUR LA QUALITE DE L'AIL .....</b>	<b>165</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>166</b>
<b>IV.1. Impact sur les composants bioactifs de l'ail.....</b>	<b>166</b>
<b>IV.1.1. Les thiosulfates .....</b>	<b>166</b>
<b>IV.1.2. Les composés phénoliques .....</b>	<b>168</b>
<b>IV.2. Impact du séchage convectif sur la qualité nutraceutique de l'ail ....</b>	<b>170</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>173</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>175</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>179</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>196</b>

# INTRODUCTION GENERALE

L'ail (*Allium sativum*. L) est une espèce de plante potagère vivace herbacée monocotylédone dont les bulbes, à l'odeur et au goût fort, sont souvent employés comme condiments en cuisine et parfois comme agents thérapeutiques. L'ail est originaire d'Asie centrale et cultivé partout dans le monde (Bezanger et al., 1990 ; Leung, 1980).

La classification traditionnelle de l'ail distingue les cultivars selon des critères morpho-physiologiques en fonction de leur période de végétation et de la couleur de la tunique du bulbe et des bulbilles. En se basant sur les isozymes, la classification scientifique délimite plusieurs groupes et sous-groupes variétaux (Block, 2010). La variété d'ail cultivée au Maroc est l'*Allium sativum*. L.

La production mondiale de l'ail à destination du frais et de la transformation a connu une hausse, elle s'élève ainsi à un peu plus de 24 millions de tonnes (FAO). Les évolutions sont en revanche très contrastées selon les grandes régions du monde. La progression très forte des volumes mondiaux découle directement de la production chinoise. Cependant, L'Espagne est le 1<sup>er</sup> pays exportateur européen avec des volumes exportés de plus de 100 000 tonnes (Ctifl, 2016).

Au Maroc, les principales régions de production sont Taounate, Saïs, le littoral et les régions montagneuses, le tonnage de production annuelle de l'ail marocain pour l'année 2005 a atteint plus de 20000 tonnes.

L'ail est l'une des plus anciennes plantes qui a été utilisée depuis plus de 400 années comme condiment ou aliment ou en médecine traditionnelle. Ses propriétés antibactériennes, antimicrobiennes et antiseptiques datent bien avant le début de l'histoire humaine (Choi et al., 2006). Durant la Première Guerre mondiale, l'ail a été utilisé pour combattre la dysenterie et le typhus, ainsi que comme désinfectant pour les plaies. Le jus d'ail cru dilué a été même utilisé afin d'éviter la gangrène. Durant la Seconde Guerre mondiale, les Russes, à court d'antibiotiques, utilisaient massivement l'ail, qui fut alors appelé « pénicilline russe ». Dans les années 1990, de nombreuses

études scientifiques ont porté sur les différents effets thérapeutiques attribués à l'ail. Les recherches ont permis de démontrer que l'allicine est l'un des principaux composants responsables de certains de ses effets thérapeutiques (Guide d'ail, 2009). D'autres propriétés comme les activités anti tumorales, anti inflammatoires et antioxydantes, ont été attribuées aux extraits d'ail et leur effet potentiel biologique a été extensivement examiné sur la santé humaine (Afzal et *al.*, 2000). La plupart des activités biologiques de l'ail, sont liées à la présence des composés organosulfurés et phénoliques. L'Organisation mondiale de la santé (2003) et la Commission Européenne reconnaissent au bulbe frais ou séché, une utilisation contre l'hyperlipidémie et la prévention des troubles vasculaires liés au vieillissement (athérosclérose) (Blumenthal et *al.*, 2000).

Selon les variétés, l'ail frais se conserve de trois à six mois. Néanmoins, le processus de germination peut être déclenché au-delà du quatrième mois après la récolte. L'irradiation s'est révélée prolonger la conservation de l'ail en inhibant la germination. Cependant, l'utilisation des techniques d'irradiation a permis de constater des effets bénéfiques ainsi que des effets néfastes sur les qualités des aliments (Meddeb, 2008).

Le développement de l'industrie agro-alimentaire dans notre pays, les exigences du marché et du consommateur font que les industriels pouvant s'intéresser au procédé de séchage pour son application sur des denrées alimentaires d'origine végétale dans le but de faciliter leur transport d'une région à une autre et même les destiner à l'exportation. Ce qui permettra de livrer des produits de qualité satisfaisante ayant résistés aux aléas de transport et de manutention avec une durée de vie plus longue et ainsi limiter leur périssabilité précoce.

Le séchage, comme alternative de conservation, permet d'alléger le produit de son poids, diminue l'activité de l'eau, par conséquent, réduit les réactions chimiques et biochimiques, et inhibe le développement des micro-organismes qui détériorent l'aliment et ceux nuisibles au consommateur (Medjoudj, 2007). De plus, cette opération est une étape préalable à d'autres procédés de transformation telle que l'extraction, la distillation et la séparation.

Il existe plusieurs méthodes pour la déshydratation des produits agricoles. Toutefois le séchage solaire par convection demeure la technique la plus répandue et la plus utilisée.

Le séchage par convection, qui consiste à transférer la chaleur aux produits à l'aide d'un courant d'air chaud, en maintenant constante la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air, est la méthode la plus répandue pour le séchage des aliments, tant par la disponibilité de cette technologie que par ses faibles coûts (Mendez, 2006).

A l'égard de ce qui précède, la première partie de ce travail a été consacrée à l'étude botanique et chimique de cette plante. Nous avons abordé également l'historique de l'ail, sa production à l'échelle mondiale et nationale, ainsi que les exigences climatiques nécessaires pour sa culture.

Nous avons également présenté les différentes propriétés thérapeutiques de l'ail, ainsi que les différentes méthodes pouvant être utilisées pour la détermination de ses constituants bioactifs et le suivi de sa qualité au dépend des traitements technologiques.

Dans la deuxième partie pratique ; le premier chapitre a porté sur l'étude morphologique et physico-chimique des différents échantillons recueillis au niveau des cinq régions de provenance.

Le deuxième chapitre consiste à étudier les différentes propriétés thérapeutiques de l'ail. Dans cette optique, nous avons déterminé l'activité antioxydante, antibactérienne, antifongique et anticancéreuse des extraits aqueux et des huiles essentielles des différents échantillons récoltés.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude des conditions thermodynamiques de conservation et des cinétiques de séchage de l'ail.

Le dernier chapitre a porté sur l'étude des impacts du séchage solaire convectif sur la conservation des molécules bioactives et des activités antioxydantes, antibactériennes, antifongiques et anticancéreuses.

# **PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I. GENERALITE SUR L'AIL

## I.1. Définition étymologique de l'ail

*Allium sativum* désigne le nom de l'ail cultivé en latin. *Allium* vient du celtique *all*, qui se désigne comme une saveur brûlante, âcre en raison de sa saveur piquante et *sativum* signifie cultiver, planter vient du latin *serere* et *orum* c'est à dire les moissons, les récoltes et les semences (Deboise, 2001). Il peut se retrouver sous le nom d'ail commun, d'ail blanc, d'ail cultivé, comme étant la thériaque des pauvres, puisqu'ils buvaient le jus d'ail pour chasser le venin lors de morsures de serpent ou encore l'ail du printemps (Goetz et Ghédira, 2012).

## I.2. Historique

L'ail est une plante vivace originaire d'Asie centrale. On pense qu'il dérive de l'espèce asiatique *Allium longicuspis* (Edetrout, 2002). Il y a environ 10 000 ans, il s'est répandu progressivement en Extrême-Orient, en Arabie, en Égypte et dans le Bassin méditerranéen, transporté par les marchands au gré des routes commerciales. Très loin dans le passé, les Babyloniens, les Égyptiens, les Phéniciens, les Vikings, les Chinois, les Grecs, les Romains et les Hindous utilisaient fréquemment l'ail comme un remède pour les troubles intestinaux, les vers, les infections respiratoires, les maladies cutanées, les plaies, les symptômes de vieillissement et plusieurs autres affections (Block, 1985). Ce bulbe est sans doute l'un des légumes les plus anciennement cultivés par l'homme qui l'utilisait autant pour son alimentation que pour sa santé. Un lointain ancêtre, *Allium longicuspis*, croît encore dans les steppes sauvages en Afghanistan et en Iran. L'ail des bois ou trilobé, *Allium tricoccum*, une espèce indigène en Amérique du Nord, pousse en colonies dans les érablières et les sous-bois. À la suite d'une récolte commerciale intensive, il est devenu de plus en plus rare. Au Québec, il bénéficie d'une protection juridique, à titre d'espèce vulnérable. Du côté de l'Europe et de l'Asie, l'ail des ours, *Allium ursinum*, se rencontre aussi à l'état sauvage. Cependant, l'ail cultivé, *Allium sativum*, ne dérive pas directement des espèces sauvages, mais plutôt d'une très lente évolution génétique issue d'un travail de sélection par l'homme. Son nom viendrait du mot celtique « *all* » qui signifie chaud, brûlant (Guide d'ail, 2009).

Tous les médecins antiques lui ont reconnu des vertus contraceptives, bactéricides, diurétiques, laxatives et vermifuges. En Sibérie, on s'en sert pour guérir les infirmes et rajeunir les vieux. En Égypte, dès l'époque pharaonique, on remarqua ses propriétés

nutritives. L'extrait d'ail est utilisé comme antidote contre les morsures de vipère ou les piqûres de scorpion. Il présente aussi des effets protecteurs contre les maladies cardiovasculaires, des effets antibactériens et anti cancérogènes (Meddeb, 2008).

L'ancien Pline le naturaliste et écrivain latin (23-79 avant J.C), affirme dans son traité d'histoire naturelle : « L'ail a des propriétés puissante. C'est un antidote contre les piqûres des musaraignes, les morsures de chiens et de serpents, et neutralise les effets nocifs de certaines plantes vénéneuses ». Il le recommande pour le traitement de l'asthme, la suppression de la toux et les parasites intestinaux. On sait par ailleurs, que selon les croyances méditerranéennes, l'ail protégerait du mauvais œil et en Europe centrale, on lui prête le pouvoir d'éloigner les vampires et certains parasites qui sucent le sang, comme la tique ([www.blujean.fr/Aliments/Ail.php](http://www.blujean.fr/Aliments/Ail.php)).

L'utilisation de l'ail a été mentionnée dans le papyrus d'Ebers, 1550 ans avant J.C. Puis il fût utilisé par les Grecs, les Romains et les Egyptiens (Fischer, 1995). Les plantes constituent l'essentiel de la médecine hippocratique, qui se définit comme le père de la médecine et possédait un répertoire d'environ 300 plantes qui permettaient le traitement de diverses maladies. Puis la médecine arabe se développe grâce aux échanges commerciaux entre les différents continents (Asie, Afrique, Europe) et après le déclin de l'Empire romain, ce qui permet d'acquérir de nouveaux ingrédients à l'usage thérapeutique par l'utilisation de la phytothérapie (Fischer, 1995). Louis Pasteur était le premier à démontrer que l'ail pouvait détruire des bactéries. De l'antiquité jusqu'à la première guerre mondiale, des cataplasmes d'ail étaient utilisées pour prévenir l'infection des blessures. En 1916, le gouvernement anglais demandait à sa population de lui fournir de grandes quantités d'ail pour répondre aux besoins médicaux de son armée en guerre. Durant la deuxième guerre mondiale, il était surnommé la «pénicilline des Russes» car l'armée russe eut recours à l'ail lorsqu'elle vint à manquer de pénicilline (Essman, 1984 ; Marzougui, 2012).

### **I.3. Etude botanique de l'ail**

#### **I.3.1. Classification botanique**

##### **a. Les Liliacées**

La famille des Liliacées comprend environ 280 genres et plus de 4000 espèces qui poussent dans le monde entier. Elle constitue l'une des grandes familles de plantes à fleurs certaines d'entre elles sont condimentaires, médicinales ou encore ornementales. Elles

constituent le taxon principal des monocotylédones. Chez les Liliacées, les feuilles sont parallélinerves, certaines sont ligneuses comme le yucca du Mexique et d'autres sont des herbacées (Goetz et Ghédira, 2012). Les Liliacées rhizomateuses sont vivaces par un rhizome comme le muguet et le sceau de Salomon. Tandis que les Liliacées bulbeuses permettent la pérennité de l'espèce comme la tulipe, le lis, la jacinthe, et l'ail. Ils se reproduisent par multiplication végétative, l'appareil reproducteur est variable au niveau de l'inflorescence qui peut être en épi, en grappe, ou en ombelle (Deboise, 2001).

### **b. La situation botanique de l'espèce *Allium sativum*. L**

La classification d'Arthur Cronquist, c'est un botaniste américain, de 1981 fait encore référence aujourd'hui, c'est une classification « intuitive » basée sur des critères de ressemblances morphologiques, anatomiques et chimiques et réunit dans des groupes communs les végétaux qui présentent entre eux un nombre plus ou moins élevé de ressemblances profondes.

**Tableau 1: Classification des Angiospermes selon Cronquist, d'après le système d'Arthur Cronquist**

Règne	Plantae (= Végétaux)
Sous règne	Trachéobionta (= Végétaux vasculaires)
Embranchement	Magnoliophyta (= Spermaphytes)
Sous embranchement	Magnoliophytina (= Angiospermes)
Classe	Liliopsida (= Monocotylédones)
Sous classe L	Liliidae
Ordre	Liliales
Famille	Liliaceae
Genre	Allium
Espèce	<i>Allium sativum</i> . L

Cependant, la classification d'Arthur Cronquist est remise en question depuis la nouvelle classification par APG, en 1998. Cette nouvelle classification APG est fondée sur les caractères moléculaires des végétaux et non sur les ressemblances au niveau de certains caractères végétatifs, permettant l'étude de la formation et de l'évolution des organismes vivants en vue d'établir leur parenté, autrement dit la phylogénie (Dupont et Guinard, 2007). En effet, l'APG (Groupe des angiospermes phylogéniques) est défini par une ressemblance qui se porte sur les séquences d'acides aminés, de protéines ayant les mêmes fonctions. La

comparaison des séquences homologues donne une idée de la divergence entre les espèces. Concernant l'*Allium sativum*, la classification APG II est défini ci-dessous :

Angiospermes	Monocots	Monocotylédones	Liliidées	Liliales
--------------	----------	-----------------	-----------	----------

Différentes espèces : Le genre *Allium* est le plus répandu, avec 600-900 espèces. Il existe différentes variétés de l'ail, *Allium sativum* qui se diffère par la taille, la forme du bulbe, ou encore par la couleur de l'enveloppe (Goetz et Ghédira, 2012).



*Allium neapolitanum* L : **Ail de Naples**



*Allium ericetorum* L : **Ail des bruyères**



*Allium subhirsutum* L : **Ail cilié**



*Allium schoenoprasum* L : **Ciboulette**



*Allium vineale* L : **Ail des vignes**



*Allium oleraceum* L : **Ail des jardins**



*Allium roseum* L : Ail rosé



*Allium lusitanicum* L : Ail des montagnes

**Figure 1: Quelques exemples d'espèces ornementales du genre Allium (Leblond, 2006)**

## **I.4. Production de l'ail**

### **I.4.1. Exigences climatiques**

L'ail s'adapte aux différents climats, il est cultivé sur une large gamme de sols tant en Asie, que dans les régions méditerranéennes, ou dans les endroits ensoleillés (Allen, 2009). Il possède de faibles exigences en température. Il peut supporter des températures très basses de l'ordre de  $-15$  à  $-18$  °C (Chaux et Foury, 1994). La plante ne nécessite pas beaucoup d'eau. D'ailleurs, les bulbes redoutent les terres trop lourdes, trop humides et glaiseuses, dans lesquelles ils pourrissent (Settimi, 2010). L'ail a besoin d'une période froide pour enclencher le processus de la croissance. Il résiste bien au gel et possède un bon enracinement en conditions difficiles tels que le froid et la sécheresse (Allen, 2009).

### **I.4.2. Culture de l'ail**

#### ***a. La préparation du sol et plantation***

La production de l'ail est strictement végétative, peu importe la variété d'ail cultivée, aucune ne produit de semences capables de reproduire la plante mère. L'ail produit est alors un clone de la plante mère par le résultat de la multiplication par la voie végétative, grâce à ses caïeux. Généralement la plantation se fait de septembre à mi-octobre en ce qui concerne l'ail blanc ou l'ail violet, mais peut être également planté au printemps, l'ail rose est la variété alternative. L'ail exige jusqu'à 8 mois pour mûrir. La plante se cultive dans tous les potagers avec une affinité pour les terres argilo-siliceuses, qui sont riches en matières organiques et en calcaire. Ces sols retiennent mieux l'humidité et les éléments fertilisants. Les bulbes redoutent les terres trop lourdes, trop humides et glaiseuses, dans lesquelles ils pourrissent. La production optimale de l'ail exige un sol avec un pH entre 6 et 7,2 (Engeland, 1991). De plus,

la profondeur de plantation est également importante. Si l'ail est planté trop tôt ou à une profondeur insuffisante, on court le risque de voir les tiges sortir du sol et subir des dommages hivernaux. S'il est planté trop tard, il se peut que les systèmes racinaires des caïeux puissent mal se développer, ce qui affectera leur rusticité (Allen, 2009). Cependant il est également important de planter les caïeux en plaçant la partie pointue vers le haut, à une profondeur d'environ 10 – 15 cm, et de les espacer de 20 – 25 cm (Guide d'ail, 2009). On retrouve entre 3 à 15 gousses (appelées aussi caïeux) par bulbe, ce sont les bourgeons tubérisés par lesquels se fait la multiplication de la plante (Bachmann, 2008 ; Engeland, 1991). La culture se fait en mono rang ou en multi rang.



**Figure 2: Culture de l'ail**

(Photo prise par l'Equipe du Laboratoire d'Environnement et de la Valorisation des Agro-ressources, Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal)

L'ail pousse bien sur les sols fertiles et nécessite certains éléments nutritifs tout au long de la croissance. Au début de son cycle de croissance, le phosphore permet le développement des racines et à l'établissement de la plante, les quantités recommandées peuvent varier entre 112 et 225 kg/ha de Phosphate. La dose recommandée pour le potassium est environ 168 kg/ha, cet élément permet ainsi le développement du bulbe et le stockage des glucides. La quantité d'azote requise varie selon le type de sol. Généralement l'ail a besoin de 56 à 110 kg d'azote par hectare. L'azote permettant à la plante de développer des tiges, est utilisé au début du printemps, lorsqu'il commence à croître, deux ou trois fois à trois semaines d'intervalle jusqu'à quatre à six semaines avant la récolte (Guide d'ail, 2009). Cependant une étude

montre que l'utilisation de sulfate d'ammonium dans la fertilisation par rapport au nitrate d'ammonium augmente la libération d'allicine de 48% (Fischer, 1995).

### ***b. L'irrigation***

Pendant la saison de la végétation, l'ail doit recevoir environ 2,5 cm d'eau par semaine, sauf pour les sols sablonneux, qui demandent jusqu'à 5 cm d'eau et plus en cas de sécheresse (Guide d'ail, 2009). Le rendement de l'ail est directement influencé par le manque d'eau lors des périodes de sécheresse. Le moment indiqué pour l'irrigation se situe en matinée ou en début d'après-midi. Cependant l'irrigation doit être cessée à l'approche de la récolte et pendant la maturation de l'ail afin de réduire la détérioration des bulbes et l'apparition des taches sur les feuilles extérieures (Allen, 2009).

### ***c- La récolte***

Le bulbe est arrivé à maturité lorsque 30%-50% des feuilles commencent à jaunir et à se faner. La récolte se fait généralement de la mi-juillet à mi-août. Si la récolte s'effectue trop tôt, les bulbes risquent de ne pas être à maturité et trop tard, ils pourront être tachés ou encore décomposés (The university of Georgia, 2015, Settimi, 2010). La récolte peut se faire soit à la main soit à l'aide d'une lame tirée par un tracteur. De plus, certaines espèces d'ails produisent une hampe. Celle-ci doit être supprimée. Des recherches ont démontré que lorsqu'on laisse les hampes sur les plants, le rendement en bulbes peut diminuer jusqu'à 30 % (Allen 2009 ; Guide d'ail, 2009).



**Figure 3: Récolte de l'ail**

(Photo prise par l'Equipe d'Environnement et de la Valorisation des Agro-ressources, Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal)



**Figure 4: Bulbes et caïeux d'ail cultivé de la région de Tétouan (Béni Hssan)**

(Photo prise au sein du Laboratoire d'Environnement et de la Valorisation des Agro-ressources, Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal)

#### ***d. La conservation***

Une fois récolté, l'ail doit être séché, d'abord au champ, pendant quelques jours puis sous hangar ou en grenier ; Le séchage permet une meilleure conservation en réduisant les infections fongiques ou microbiennes et diminue ainsi la perte d'humidité. La conservation doit avoir lieu dans un local bien aéré et sec (Chaux et Foury, 1994). La conservation d'ail à un niveau supérieur d'humidité est à éviter, puisqu'il favorise la prolifération de la moisissure due à *Penicillium* et la croissance des racines (Hickey, 2012). L'ail de consommation entreposé à température ambiante risque de se dessécher plus rapidement. Il est donc préférable de l'entreposer entre 0 et 4 °C sous une humidité relative de 60 à 70 %. Lorsque les conditions d'entreposage sont contrôlées, la conservation peut varier de 6 à 12 mois selon les espèces d'ail (Allen, 2009).

#### ***e. Le désherbage et la lutte antiparasitaire***

La famille des Liliacées et tout particulièrement l'ail peut être attaquée par de nombreuses maladies et insectes, comme la pourriture basale fusarienne, l'agent pathogène vivant dans le sol, qui est une maladie attaquant le plateau du bulbe et les racines (Allen, 2009).



**Figure 5: Pourriture basale fusarienne de l'ail (Allen, 2009)**



**Figure 6: Teigne du poireau sur une feuille d'ail (Allen, 2009)**

Le désherbage des plantations d'ail demeure un acte indispensable puisqu'il résiste mal aux mauvaises herbes. Celles-ci nuisent à la qualité des bulbes, au rendement et à la récolte (Bachmann, 2008). Le désherbage se fait par le binage à la main, sarclage, l'utilisation de paillis ou d'épandage d'herbicides (Guide d'ail, 2009).

## I.5. La production géographique de l'ail

### I.5.1 La production de l'ail dans le monde

Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), la production mondiale de l'ail à destination du frais et de la transformation a connu une hausse, elle s'élève ainsi à un peu plus de 24 millions de tonnes. Depuis le début de la décennie 2000, cette production a doublé. Les évolutions sont en revanche très contrastées selon les grandes régions du monde. La progression très forte des volumes mondiaux découle directement de la production chinoise. Ce pays concentre désormais 80 % de la production mondiale, contre 70 % au début des années 2000 (CTIFL 2016).

**Tableau 2 : Production mondiale de l'ail en milliers de tonne. Source : FAO-CTIFL**

	<b>Moyenne 2000-2002</b>	<b>Moyenne 2011-2013</b>	<b>Evolution</b>	<b>Evolution</b>	<b>Rendement</b>
Monde	11716116	23584296	100%	101%	17
Asie	9854518	21500956	91%	118%	18
Chine continentale	8060000	18675933	79%	132%	24
Inde	507133	1181600	5%	133%	5
République de Corée	423985	348788	1,5%	-18%	13
Bangladesh	40000	222254	0,9%	456%	5
Myanmar	802025	212534	0,9%	159%	7
Europe	789503	787421	3,3%	0%	7
Fédération de Russie	217897	235368	1,0%	8%	9
Ukraine	128600	176300	0,7%	37%	8
Espagne	180342	156254	0,7%	-13%	9
Roumanie	74541	62709	0,3%	-16%	6
Italie	31403	28698	0,1%	-9%	9
Belarus	0	24957	0,1%		9
France	30870	18793	0,1%	-39%	7
Amérique	701394	671224	2,8%	-4%	11
Etats-Unis d'Amérique	258667	187348	0,8%	-28%	19
Argentine	136077	128425	0,5%	-6%	8
B Brésil	100189	117511	0,5%	17%	11
Pérou	59112	84013	0,4%	42%	11
Mexique	50833	57032	0,2%	12%	11
Afrique	369243	623202	2,6%	69%	12
Egypte	223992	279721	1,2%	25%	25
Ethiopie	58490	172170	0,7%	194%	10
Algérie	35032	74897	0,3%	114%	8
Océanie	1458	1494	0%	2%	4

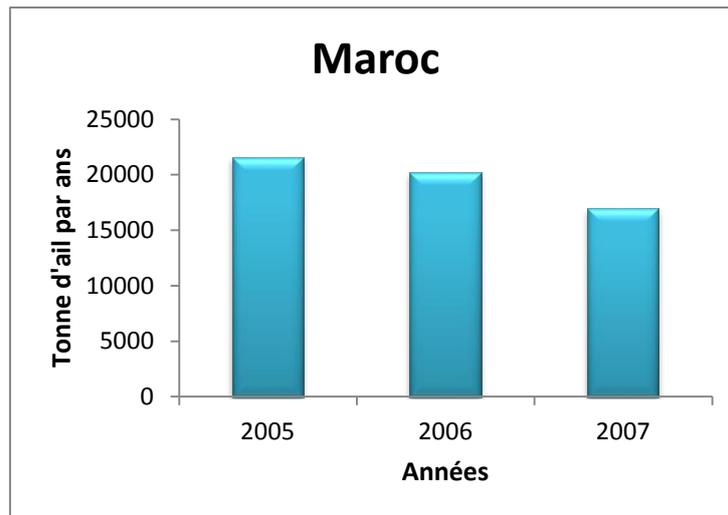
L'Espagne est le 1<sup>er</sup> pays exportateur européen avec des volumes exportés de plus de 100 000 Tonnes. Les destinations principales des expéditions espagnoles intéressent à la fois l'ensemble des autres pays latins – Italie (17% de ses expéditions), France (13 %) et Portugal (8%) et les plus peuplés de l'Union - Royaume-Uni (12 %) et l'Allemagne (10 %). L'extra communautaire représente 1/5 des ventes espagnoles. Ces flux augmentent plus modérément et concernent essentiellement le Brésil et le Maroc (CTIFL, 2016).

**Tableau 3: Evolution des exportations d'ail par l'Espagne en tonnes, source Eurostat (Agrimer, 2017)**

	2010	2013	2014	2015	2016
Union Européen	55148	81223	93514	99907	98122
France	9321	13502	16661	18056	17356
Pays tiers	10878	22476	32300	49070	64226
Brésil	1090	2654	7655	13126	16376
Taiwan	258	253	359	931	14789
Maroc	4120	8586	11304	11556	10769
Etats-Unis	11	9	1515	10198	9769
Haïti	860	2649	3041	3324	2579
Afrique du Sud	22	601	734	1322	1554
Canada	-	654	1221	1215	1492
Japon	24	55	192	689	1187
Tunisie	2045	1733	1951	1988	1228
Algérie	1065	659	1650	2373	1195
Total	66026	103698	125813	148977	162348

### **I.5.2. La production de l'ail au Maroc**

Les principales régions de production sont Taounate, Saïs, le littoral et les régions montagneuses, le tonnage de production annuelle de l'ail marocain pour les années 2005, 2006 et 2007 est présenté dans la figure suivante :



**Figure 7: Production d'ail au Maroc**

(<http://www.planetoscope.com/Epices/1319-production-mondiale-d-ail.html>)

## I.6. La composition de l'ail

### I.6.1. La composition florale de l'ail

L'ail est une espèce de plante herbacée, bulbeuse et vivace qui peut atteindre jusque 90 cm de hauteur. L'ail est composé d'une hampe florale, d'une fausse tige, d'un bulbe, des feuilles, d'un plateau racinaire et de caïeux (Deboise, 2001).



**Figure 8: Composition florale de l'ail**

Des feuilles plates et vertes sont produites par la souche de la plante. Les jeunes feuilles sont caractéristiques par une saveur et un arôme délicats de ciboulette. Les feuilles peuvent atteindre 0,6 m de longueur. Vers le milieu de l'été, une ombelle de fleurs roses ou blanchâtre est produite à l'extrémité d'une tige verte et creuse. Le bulbe est constitué de feuilles renflées

et modifiées, comme chez l'oignon, mais il est divisé en 4 à 15 éléments distincts appelés 'gousse d'ail' (Small et Deutsch, 2001). Les caïeux ou gousses sont compactés les uns aux autres et sont enveloppés d'une tunique membraneuse blanchâtre ou rosée. La multiplication végétative se fait à partir des caïeux qui assurent la survie de l'espèce. Le fruit est une capsule à trois loges et contient deux graines par loge. La pollinisation est entomophile. L'inflorescence est une ombelle avec plusieurs bulbilles montrant ainsi le genre *Allium* de l'ail. L'odeur de l'ail est faible, cependant lorsque les tissus sont lésés, ils développent une odeur forte et soufrée, qui correspond à l'odeur caractéristique du genre *Allium* (Goetz et Ghédira, 2012).

## I.6.2. La composition chimique

### a. Les principaux composés

Le bulbe d'ail frais est composé approximativement de 64% d'eau (contre plus de 85% pour la plupart des légumes frais), entre 24,5 g/100g et 28,41 g/100g de glucides, 2,3% de composés soufrés, 7-6 g/100g de protéines, 1,2% d'acides aminés et 3 g/100g de fibres. La consommation de 100 grammes d'ail cru apporte 149 calories (Omar, 2013; Suleria et al., 2015). Il est riche en P, K, S et Zn, avec des niveaux moyens en Se, vitamines A et C et de faibles doses en Ca, Mg, Na, Fe, Mn et vitamine B (tableau 4 et 5).

**Tableau 4: Composition chimique de l'ail frais (Favier et al., 1995, Souci et al., 1994)**

Composants (g/100g)	Favier et al	Souci et al	Minéraux (mg/100g)	Favier et al	Souci et al	Vitamines (mg/100g)	Favier et al	Souci et al
L'eau	63,7	64	Minéraux	1,42		C	30	14
Protéines	7	6,05	Na	17		B6	1,2	
Amidon	22,1		Mg	21		Folates	3	
Fibre	3		P	134	136	Proportion combustible/D échets	87	12
Glucides	24,5	28,41	K	446		Energie STD (kcal)	133	138
Sucre	2,4		Ca	38	38			
Lipides	0,5	0,12	Fe	1,4	1,4			

**Tableau 5: les oligo-éléments présents dans l'ail frais (Sendi, 1995)**

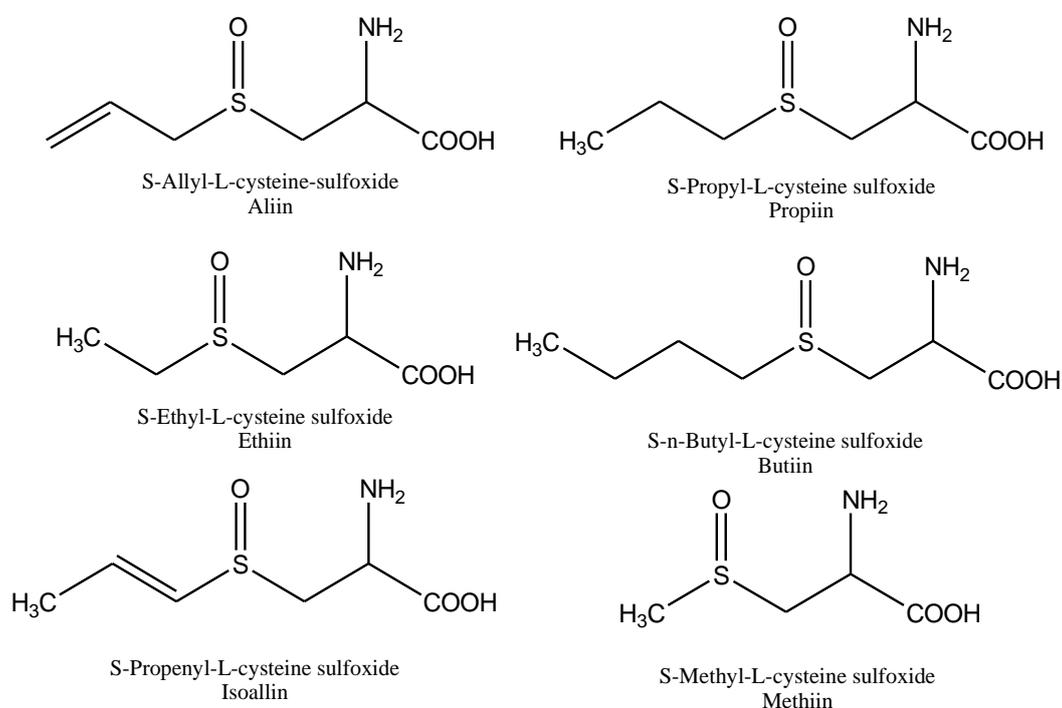
Oligo-éléments	Quantité par 100 g d'ail frais
Sodium (Na)	8,0 mg ± 2%
Potassium (K)	373,0 mg ± 9 %
Calcium (Ca)	18,0 mg ± 3 %
Phosphore (P)	64,0 ± 3 %
Fer (Fe)	2,2 mg ± 5 %
Magnésium (Mg)	8,0 mg ± 4%
Manganèse (Mn)	1,3 mg ± 2 %
Zinc (Zn)	0,9 µg ± 5 %
Cobalt (Co)	0,9 µg ± 3 %
Sélénium (Se)	77,1 µg ± 2 %
Fluore (F)	22,0 µg ± 2 %
Iode (I)	94 µg ± 4 %

### ***b. Molécules biologiquement actives***

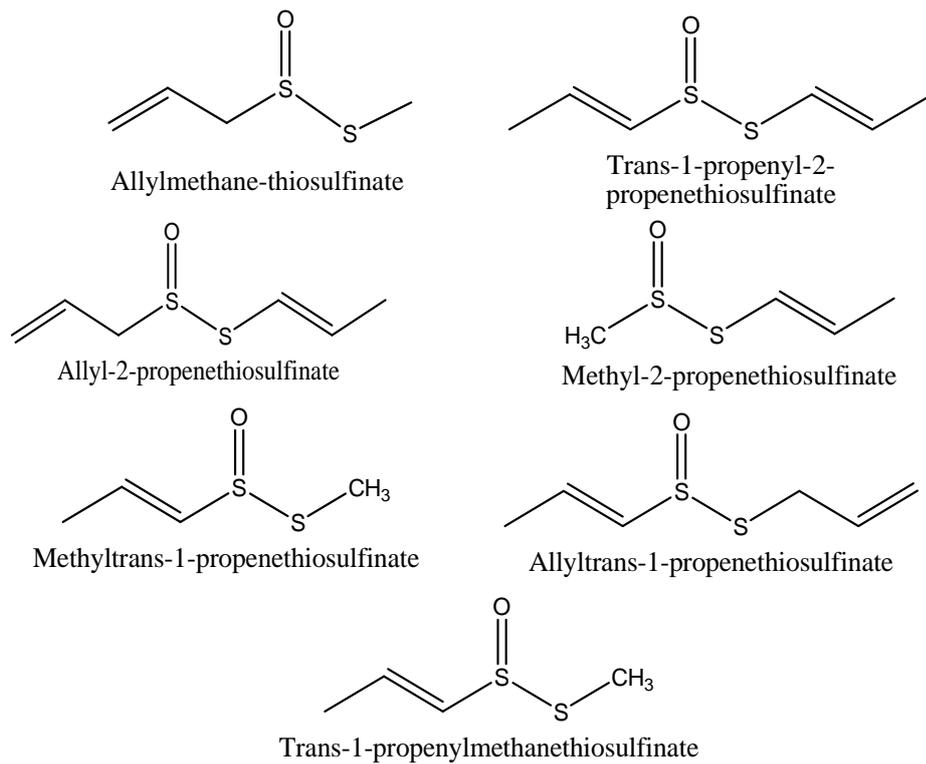
L'ail comprend des concentrations plus élevées en composés soufrés qui sont ainsi responsables du goût et de la saveur caractéristique de l'ail (Medjoudj, 2007). Environ 33 composés soufrés et 17 acides aminés comprenant l'alanine, l'arginine, l'acide aspartique, l'asparagine, l'histidine, la leucine, la méthionine, la phénylalanine, la praline, la sérine, la thréonine, le tryptophane et la valine ont été identifiés dans la plante (Agarwal, 1996). Cependant, le seul constituant de l'ail responsable de son odeur et de son arôme typique, est le S-Alk(en)ylcystéine sulfoxydes (ACSO). Ces sulfoxydes (figure 9) comprennent le S-méthyl-L-cystéine sulfoxyde (méthylène), le S-allyl-L-cystéine sulfoxyde (Alliine), les S-propyl-L-cystéine sulfoxydes (propiine), le S-propényl-L-cystéine sulfoxyde (Isoalliine), Sulfoxyde de S-éthyl-L-cystéine (Ethiin) et sulfoxyde de S-n-butyl-L-cystéine (Butiin) (Horie et al., 2006). L'Alliine est le constituant principal de l'ail frais non écrasé. Le taux d'alliine dans l'ail varie considérablement en fonction de la variété de l'ail (Cantwell, 2000). Le mode de culture, comme par exemple l'abondance de l'irrigation, peut également avoir un impact sur cette quantité d'alliine retrouvée. La concentration moyenne d'alliine dans un bulbe japonais est de 12,4 mg par gramme du produit sec. Des variétés des Etats-Unis et de Chine contiennent en revanche 20,7 et 24,1 mg/g de produit sec, respectivement (Ichikawa et al., 2006). Cependant, lorsque les tissus sont coupés ou broyés, l'alliine est dégradée par l'enzyme l'alliinase (S-alkyl-

L-cystéine sulfoxyde lyase), en acide pyruvique et acide 2-propènesulfénique (figure 11), ce dernier étant aussitôt transformé en allicine (0,3 % de la masse fraîche), qui est un diallyl thiosulfinate (Arzanlou et Bohlooli, 2010). Il y a présence de huit diallyl (es) thiosulfinate connus dans l'ail écrasé (figure 10): l'allyl-2-propenethiosulfinate (allicine) qui est le plus abondant (50-90% mol). D'autres thiosulfinate sont : l'allylmethane-TS (3–20% mol), trans-1-propenyl-2-propene-TS (5–18% mol), methyl-2-propene-TS (1,5–8% mol), allyltrans-1-propene-TS (1,5–2% mol), methylmethane-TS (1–2% mol), trans-1-propenylmethane-TS (1–2% mol), methyl-trans-1-propene-TS (0,5% mol) (Olech et Zaborska, 2012).

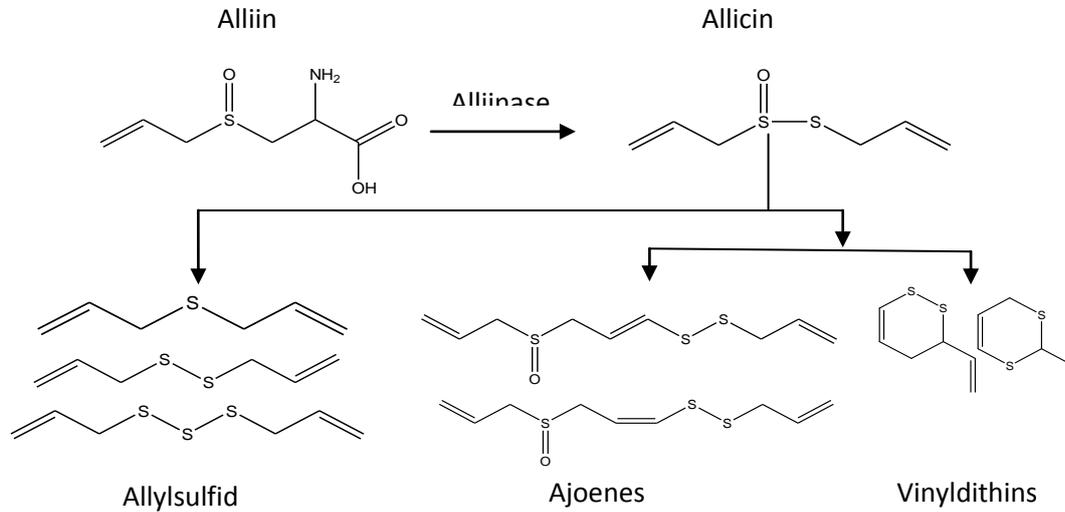
L'huile essentielle de l'ail contient une variété de sulfures volatiles : diallyl disulfure (DADS), diallyl trisulfure (DATS) (Amagase et *al.*, 2001). Ces composés sont formés par la décomposition de l'allicine. Les principales substances volatiles identifiées à partir de l'huile essentielle de l'ail sont : DAS, DADS, DATS, methyl allyldissulfide, methyl allyltrisulfidevinylidithiins et l'ajoenes (Santhosha et *al.*, 2013). Les disulfures et les polysulfures sont moins volatils que les sulfures, mais possèdent une odeur plus offensive. Ils surviennent à travers des transformations secondaires provoquées par des enzymes de la plante et la chaleur de distillation (Robinson, 1991).



**Figure 9: Exemples de sulfoxydes présents dans les alliums (Apawu, 2009)**



**Figure 10: Structure des thiosulfates (Olech et Zaborska, 2012)**



**Figure 11: L'alliine est le substrat de l'enzyme allinase.**

L'allicine, le produit, se transforme rapidement en divers groupes de molécules en fonction des conditions et du milieu. (Dethier *et al.*, 2013).

# CHAPITRE II : LES PROPRIETES NUTRACEUTIQUES DE L'AIL

## Introduction

Depuis l'Antiquité et au Moyen-Age, l'ail est employé comme condiment cru ou cuit (René, 1976 ; Moysse, 1981). Les Grecs et les Romains en faisaient grand usage pour diminuer la fatigue (Kasuga et *al.*, 2001) et les Croisés le ramenèrent en France. Dans les temps anciens, on l'utilisait comme remède pour les désordres intestinaux, flatulences, les vers, les infections respiratoires, les maladies de la peau, les blessures et les symptômes de l'âge (Amagase et *al.*, 2001). Il a été également utilisé comme antiseptique contre diverses maladies (peste, choléra etc.), comme diurétique et vermifuge. Il a été employé dans le soin des blessures durant la deuxième Guerre Mondiale (Amagase et *al.*, 2001). De nos jours, il est employé comme antiseptique pulmonaire et intestinal, contre les oxyures et comme hypotenseur. Différentes formes sont utilisées: l'huile, les extraits, la macération, les poudres et les dragées (Schauenberg, 1977 ; Amagase et *al.*, 2001). En homéopathie, il est utilisé sous forme de teinture de bulbe frais (Schauenberg, 1977).

Un grand nombre de propriétés médicinales de l'ail résulte de l'activité de l'allicine et ses sous-produits (Nagourney, 1998). Le principal composant d'intérêt nutraceutique de l'ail est l'allicine reconnue pour son activité antioxydante (Prasad et *al.*, 1995).

## II.1. Effets sur le système vasculaire

La prise régulière d'ail a la capacité de diminuer la pression artérielle (Valnet, 1982 ; Yeh et Liu, 2001). L'ail agirait comme vasodilatateur des artérioles et des capillaires ce qui produirait une hypotension (effet dû aux fructosanes et au disulfure d'allyle) (Grun et Stéphanie, 1998). En 1992, Mac Mahon et Jain ont administré à 9 patients souffrant d'hypertension artérielle sévère 2400 mg d'une poudre d'ail standardisée en une prise. Ils ont constaté une diminution significative des pressions artérielles diastoliques et systoliques avec une diminution nette de la tension au bout de 4 heures et ce, pendant 8 heures sans effets indésirables (Daif, 1993).

L'huile essentielle de l'ail a une activité fibrinolytique (Yeh et Liu, 2001) mais cette action est plus importante chez un sujet sain que chez le coronarien. Elle est encore plus faible si le coronarien a déjà fait un infarctus (Daif, 1993). Il a été également démontré les propriétés antiagrégants plaquettaires *in vivo* et *in vitro*. L'effet antiagrégant plaquettaire serait dû aux

ajoènes (Grun et Stéphanie, 1998 ; Amagase et *al.*, 2001 ). Les plaquettes libèrent un certain nombre de constituants granulaires et synthétisent du thromboxane, précurseur des prostaglandines. Les ajoènes inhibent la libération des granules intra plaquettaires et affectent la structure de la membrane des plaquettes. De plus, ils inhibent la synthèse de thromboxane (Grun et Stéphanie, 1998). Le disulfure d'allyle, le trisulfure d'allyle et surtout le trisulfure de méthyl allyle ont cette même propriété en inhibant la thromboxane-synthétase (Girre, 2001). L'allicine, quant à elle, a un rôle sur les plaquettes, les neutrophiles par un mécanisme faisant intervenir les ions calcium (Grun et Stéphanie, 1998). Certaines saponines inhibe la coagulation sanguine et a un effet promoteur sur la fibrinolyse (Matsura, 2001). L'ail augmente donc la fluidité sanguine. Il a donc un rôle non négligeable à tenir dans le traitement des maladies coronariennes, de l'infarctus et des thromboses veineuses et artérielles (Daif, 1993).

## **II.2. Effets hypoglycémiants**

L'ail aide à diminuer le taux d'insuline et assure un meilleur stockage du glycogène hépatique et ce en raison de l'un de ses composants soufrés, le S-allyl cystéine (Sheela et Augusti, 1992). En effet, son administration diminue significativement la lipidémie, la glycémie ainsi que certaines activités enzymatiques du sang telles que la Phosphatase acide, la Lactate déshydrogénase et la Glucose-6-phosphatase (Sheela et Augusti, 1992).

## **II.3. Effets hypolipémiants**

Grâce aux propriétés de l'allicine, l'ail a des effets sur le taux du cholestérol sérique. Il est capable d'abaisser le taux du LDL cholestérol (mauvais cholestérol) néfaste et d'augmenter le HDL cholestérol (bon cholestérol) (Steiner et *al.*, 1996; Stevinson et *al.*, 2000; Alder et *al.*, 2003). Une prise d'extrait d'ail durant un mois stabilise le taux du cholestérol à 0,03-0,45 mmol/l (1,2-17,3 mg/l) (Ackermann et *al.*, 2001).

## **II.4. Effets antioxydants**

L'ail contient différents composés antioxydants tels que des flavonoïdes et des tocophérols, en plus des composées sulfurés qui contribuent aussi à son action anti-oxydante (Miean et *al.*, 2001; Gorinstein et *al.*, 2005; Leelarumgrayub et *al.*, 2006).

La consommation d'ail frais augmenterait l'activité anti-oxydante dans le plasma chez les rats (Gorinstein et *al.*, 2006). Des recherches ont démontré que l'allicine possédait un pouvoir

antioxydant puisqu'elle augmente les taux sanguins de la catalase et du glutathion peroxydase, deux enzymes anti- oxydantes très puissantes (Borek, 2001). D'autres molécules soufrées inhibent la peroxydation hépatique des lipides au niveau du foie qui est un des signes les plus évident du vieillissement et de l'altération de la balance oxydo-réductrice (Wang et Chen., 1991; Helen et *al.*, 1999). Ces molécules inhibent aussi l'oxydation des LDL et sont impliquées dans la réduction du danger d'ischémie. Le S-allylcystéine (SAC) autre principe actif doué d'activité anti-oxydante, inhibe rigoureusement la production des radicaux libres (Kim et *al.*, 2001).

#### II.4.1 Quelques méthodes d'études des antioxydants

Les méthodes ABTS et DPPH sont couramment utilisées pour analyser les extraits de plantes et de fruits. Ce sont des méthodes anciennes qui une fois standardisées permettent des comparaisons de résultats.

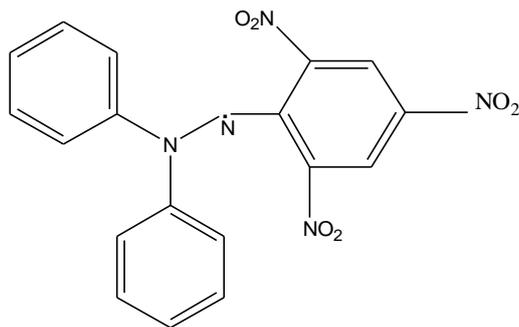
##### *a. La méthode utilisant le radical libre DPPH ·*

La méthode est basée sur la dégradation du radical DPPH. Un antioxydant aura la capacité de donner un électron singulier au radical synthétique DPPH de coloration violette pour le stabiliser en DPPH de coloration jaune-verte. La mesure de la décroissance de coloration violette au cours du temps permet de déterminer l'IC50, temps au bout duquel 50% de coloration est perdue.

##### **Principe de la méthode :**

✚ Réaction entre le radical libre DPPH• et l'antioxydant

Le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle ( $\alpha, \alpha$ -diphényl- $\beta$ -picrylhydrazyle) fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydante des composés phénoliques. Il possède un électron non apparié sur un atome du pont d'azote. Du fait de cette délocalisation, les molécules du radical ne forment pas des dimères, DPPH• reste dans sa forme monomère relativement stable à température ordinaire. La délocalisation provoque aussi la couleur bleue bien caractéristique de la solution du DPPH•. La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration bleue, due à une recombinaison des radicaux DPPH•, mesurable par spectrophotométrie à 515-518 nm (Popovici et *al.*, 2009).

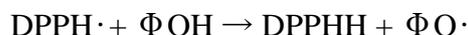


**Figure 12: Structure chimique du radical libre DPPH (Popovici et al., 2009)**

Le piégeage des radicaux libres par des antioxydants est tributaire de deux types de mécanismes :

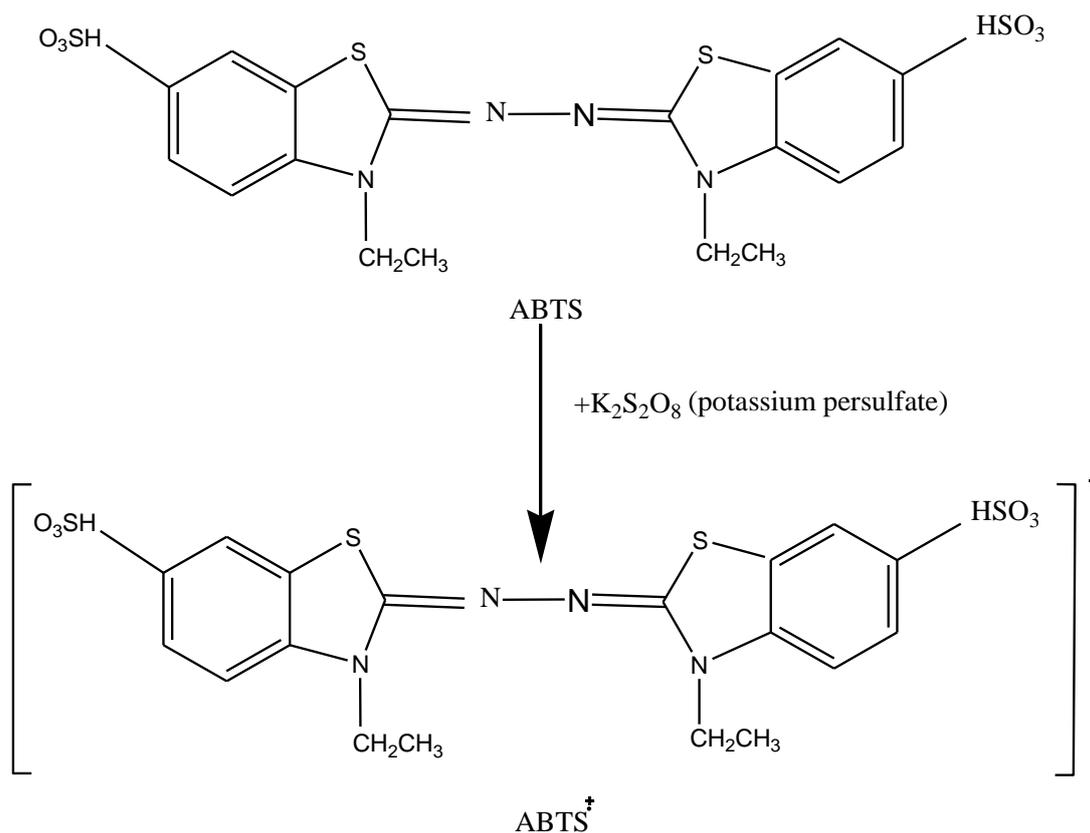
- ✚ la libération de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle (cinétique rapide de certaines acides et dérivées phénoliques) ;
- ✚ la libération d'un électron (cinétique lente des dérivées glycosylées et des anthocyanes).

Dans le cas des composés phénoliques ( $\Phi$ -OH), le mécanisme principal d'action est le piégeage des radicaux libres par le transfert de l'atome H sur le DPPH· alors il se transforme en une molécule stable DPPHH :



### ***b. Méthode d'ABTS***

Dans la méthode ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique), l'activité antioxydante totale d'une molécule est déduite de sa capacité à inhiber le radical ABTS•+. L'obtention du radical cation ABTS•+ résulte du contact de l'ABTS avec une enzyme de peroxydation qui est la peroxydase met myoglobine (Miller et Rice, 1997) en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou d'un oxydant, le dioxyde de manganèse (Benavente-Garcia et al. 2000; Miller et al, 1996) ou le persulfate de potassium (figure 13) (Moon et Shibamoto, 2009). Cette formation se traduit par l'apparition d'une coloration verte bleue intense. En présence d'un donneur d'hydrogène (agent antioxydant), le passage du radical ABTS•+ à la forme non radicalaire s'accompagne de la disparition de cette coloration mesurée à une longueur d'onde de 734 nm (Lien et al, 1999; Re et al. 1999).



**Figure 13: Formation de l'ABTS•+ par un oxydant persulfate de potassium (Moon et Shibamoto, 2009)**

## II.5. Effets anti- cancérigènes

Depuis quelques années, on a attribué à l'ail une action anti cancérigène. Des études ont montré qu'il y avait moins de personnes atteintes par des cancers dans les populations faisant une grande consommation du bulbe (Béliveau et Gingras, 2005). L'extrait d'ail peut aussi augmenter le taux de combativité du système immunitaire pour le protéger notamment contre certains types du cancer comme celui de l'estomac, du colon et de la peau (Lu et *al.*, 2004). Le diallyl disulfide (DADS) peut inhiber la croissance des cellules du cancer du sein (Nakagawa et *al.*, 2001). Le mécanisme de la suppression du cancer entraîne la mort cellulaire par apoptose et diminution du taux de la prolifération cellulaire (Nakagawa et *al.*, 2001). L'ajoène pourrait contribuer à l'apoptose (Hassan et *al.*, 2004). Le S-allylcystéine est un agent anti tumoral par son effet régulateur sur la différenciation, l'invasion de la tumeur et la migration vers les métastases (Balasenthil et *al.*, 2003). L'ail pourrait freiner le développement de certain cancers tant par son action protectrice envers les dommages causés

par les substances cancérogènes que par sa capacité à empêcher les cellules cancéreuses de croître (Béliveau et Gingras, 2005).

Lorand a émis l'hypothèse que l'ail augmenterait la sécrétion de suc gastrique et désinfecterait l'intestin (Leclerc, 1976). La S-allylcystéine (composé stable et inodore) inhiberait le processus de cancérogénèse (Amagase, 2001). Les saponines ont également montré une activité anti tumorale. Toutes les saponines dérivées du spirostanol et les sapogénines semblent avoir des effets inhibiteurs. L'éruboside aurait également une action cytotoxique. Le furostanol, quant à lui, n'a aucune activité (Matsura, 2001).

Une étude a été réalisée en Chine : des composés soufrés, notamment le disulfure d'allyle, diminue le taux de cancers gastriques quand ils sont consommés régulièrement. Les composés soufrés inhibent la métabolisation de certains cancérogènes comme les nitrosamines en agissant au niveau de certains cytochromes P450 (Wichtl et Anton, 2003).

Une lectine de bulbes d'*Allium sativum* s'est révélée très cytotoxique pour les cellules tumorales humaines, induisant l'apoptose, sans effet sur les cellules saines (Wichtl et Anton, 2003).

En 2001, différentes préparations d'ail ont été testées chez des rats par Kasuga et ses collaborateurs pour leur activité anti tumorale (Kasuga et al., 2001). Ils ont utilisé du jus d'ail, du jus d'ail chauffé, de la poudre d'ail déshydraté et de l'extrait d'ail vieilli. Ils ont montré que le jus d'ail chauffé et l'extrait d'ail vieilli diminuaient la taille des tumeurs mais pas de façon significative. L'extrait d'ail vieilli inhibe la croissance des cellules tumorales et augmente les activités des cellules NK et des cellules « killers ». Le jus d'ail chauffé a aussi une petite activité. Les deux autres préparations sont sans effet.

## **II.6. Effets anti-parasitaires**

*Entamoeba histolytica*, protozoaire parasite de l'intestin de l'homme s'est révélé être très sensible à l'allicine. Seulement 30 µg/ml d'allicine inhibent totalement la croissance de la culture d'amibe (Mirelman et al., 1987). Cet effet est dû à son action inhibitrice des enzymes thioliqes présentes chez ce micro-organisme comme la cystéine-protéase et l'alcool-déshydrogénase (Shadkchan et al., 2004).

En outre, il a été démontré qu'une faible concentration d'allicine inhibe la virulence (90%) d'*Entamoeba histolytica*. Ceci est déterminé par leur incapacité de détruire les monocouches des cellules cultivées d'un tissu de mammifère. L'allicine (30µg/ml) a empêché très

efficacement la croissance d'autres protozoaires parasites tels que *Giardia lamblia*, *Leishmania major*, *Leptomonas colosoma*, et *Crithidia fasciculata* (Ankri et Mirelman, 1999).

## II.7. Effets anti-viraux

L'allicine et ses produits de transformation semblent être efficaces contre l'Herpès simplex virus type 1 et type 2, le Para influenza virus type 3, le virus de la variole, le virus de la stomatite vésiculaire et le rhinovirus humain type 2 (Tatartintsev et al., 1992). Le produit de condensation de l'allicine, l'ajoène, semble avoir en général une activité antivirale plus importante que celle de l'allicine. En effet, il s'est avéré capable de bloquer le processus dépendant des cellules infectées chez l'Homme immun déficient (Tatartintsev et al., 1992). Il semble protéger les cellules CD<sup>4+</sup> contre l'infection par le VIH lors des stades précoces du cycle viral. L'ajoène réduirait aussi la production virale dans les cellules déjà infectées. En plus, une supplémentation d'ail a permis de réduire l'incidence du virus du rhume (Josling, 2001). Cependant, certains virus comme le virus X sont résistants aux effets antiviraux des extraits d'ail (Tatartintsev et al., 1992).

## II.8. Effets anti-bactérien

Les effets de l'ail sur les bactéries sont connus depuis longtemps. Des préparations d'ail se sont avérées avoir une activité antibactérienne contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif : *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Klebsiella*, *Proteus*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Escherichia coli*, *Salmonella*. Les bactéries acido-résistantes comme *Mycobacterium tuberculosis* sont aussi sensibles à l'ail (Uchida et al., 1975). Dans une étude réalisée sur une population d'une région de Chine, une consommation élevée d'ail (plus de 5 kg par année par personne, soit l'équivalent d'environ quatre à cinq gousses d'ail par jour) a été associée à une diminution des infections à *Helicobacter pylori* (You et al., 2005). En effet l'extrait d'ail a un effet contre *Helicobacter pylori*, mise en cause dans des ulcères gastriques (Cellini et al., 1996; O'Gara et al., 2000). Les extraits d'ail ont aussi un effet préventif contre la fermentation des enterotoxines A, B, C1 et la thermo nucléase chez *Staphylococcus* (Gonzalez-Faudo et al., 1994).

La sensibilité de diverse bactéries aux préparations pures d'allicine est très significative (Rabinkov et al., 1998). Mirelman et al., 1987 ont montré que l'allicine présentait un large spectre d'action. En effet, diverses préparations d'ail ont montré une gamme étendue d'activité antibactérienne contre les bactéries Gram (-) et Gram (+). D'autres souches

bactériennes résistantes aux antibiotiques tels que *Staphylococcus aureus* méthicilline-résistant aussi bien que d'autres souches multi résistantes d'*Escherichia coli*. Entérocoques, *Shigella dysenteriae*, *S. flexneri* et *S. sonnei* sont avérées sensibles à l'allicine. L'allicine possède aussi une activité antimicrobienne in vivo, contre *S. flexneri* dans le modèle de shigellose expérimentale chez le lapin (Chowdhury et al., 1991). D'autre part d'autres bactéries telles que les souches mucoïdes de *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus* et *Enterococcus faecium* sont résistantes à l'allicine.

## II.9. Effets antifongiques

L'extrait d'ail possède un effet fongicide et il peut aussi empêcher la formation des mycotoxines comme l'aflatoxine pour *Aspergillus parasiticus*. Cette inhibition est essentiellement due à l'allicine. Un extrait concentré d'ail, contenant 34% d'allicine, 44% de thiosulfates totaux et 20% de vinydithiols, semble posséder une activité fongicide contre trois isolats différents de *Cryptococcus neoformans*, in vitro. La concentration minimale inhibitrice de l'extrait concentré d'ail contre 10 organismes de *C. neoformans* est de l'ordre de 6 à 12 µg /ml (Lawson, 1996). L'allicine pur s'est révélée très efficace contre les espèces de *Candida*, *Cryptococcus*, *Trichophyton*, *Epidermophyton* et *Microsporum* à une faible concentration et avec une CMI qui varie de 1,57 à 6,25 µg /ml (Yamada et Azuma, 1997). De même, l'allicine est capable d'empêcher la germination des spores et la croissance des hyphes (Yoshida et al., 1987). Diverses souches fongiques sont très sensibles à une préparation pure d'allicine (Ankri et Mirelman, 1999). Par ailleurs, l'ajoéne possède une activité antifongique contre : *Scedosporium prolificans* (Davis et al., 2003), *Aspergillus niger* et *Candida albicans* (Yoshida et al., 1987; Naganawa et al., 1996).

**Tableau 6: Effet de l'allicine sur divers champignons pathogènes (Ankri et Mirelman, 1999)**

Souches fongiques	Concentration d'allicine (CMI µg/ml)
<i>Candida albicans</i>	0,3
<i>Candida albicans</i>	0,8
<i>Candida riciformans</i>	0,3
<i>Candida parapsilosis</i>	0,15
<i>Candida tropicalis</i>	0,3
<i>Candida krusei</i>	0,3
<i>Candida glabrata</i>	0,3
<i>Candida glabrata</i>	1,9

## II.10. Prévention du rhume

Une étude clinique anglaise a été réalisée pour confirmer la propriété de l'ail à la prévention du rhume. Dans cette étude, les participants ont reçu soit un extrait d'ail soit un placebo chaque jour entre les mois de novembre et février. Les résultats sont les suivants : les rhumes ont été moins fréquents dans le groupe de personnes ayant pris de l'ail par rapport au groupe placebo. De plus, les personnes qui sont quand même tombées malades se sont rétablies plus rapidement que celles qui se sont enrhumées dans le groupe placebo. Cependant si l'étude a été rigoureuse et les résultats significatifs, elle n'a pas été validée par d'autres depuis (Josling, 2001).

## II.11. Modifications des sécrétions respiratoires

L'alcoolature d'ail a été utilisée dans les **tuberculoses pulmonaires**. L'ail peut aussi avoir des effets dans les gangrènes pulmonaires. Il a également certaines propriétés curatives et préventives dans la **coqueluche** (Leclerc, 1976). Il possède aussi des **propriétés expectorantes** (Schauenberg, 1977).

## II.12. Effet hypocholestérolémiant

Les composés sulfurés de l'ail ont un rôle dans cette activité. Différentes formes d'ail peuvent être utilisées dans les suppléments :

- **l'ail cru** : gousse d'ail lavée et débarrassée de son enveloppe. Il contient 0,8 % d'alliine.
- **l'ail cuit** : gousse d'ail avec son enveloppe soumise à la vapeur pendant 15 min, refroidie à température ambiante, pelée puis hachée.
- **la poudre d'ail** : ail frais pulvérisé et séché immédiatement à environ 60°C. Elle contient les mêmes composés que l'ail cru mais en proportion différente. La poudre d'ail contient au plus 1 % d'alliine (il y a des pertes durant la déshydratation), environ 0,5 % à 2,5 % d'allicine et de petites quantités d'autres composés soufrés, comme la scordinine (thioglycoside) ainsi que l'alliinase intacte. Il est en effet important de conserver le système «alliine-alliinase» et d'inhiber une transformation ultérieure de l'allicine déjà formée. Certaines poudres ont la réputation de «générer de l'allicine » mais pas en quantité réellement appréciable. Les sucs gastriques et les sécrétions intestinales les altèrent (Amagase, 2001 ; Wichtl et Anton, 2003).
- **l'extrait sec d'ail** : on utilise des gousses d'ail non pelées soumises tout d'abord à un traitement de courte durée par les micro-ondes, ce qui inactive l'alliinase. Ainsi, lors de l'extraction hydro-alcoolique ultérieure, les composés soufrés odorants ne peuvent se développer et seuls les composés hydrophiles de l'ail sont extraits. Cet extrait est surtout

constitué de polysaccharides, de saponosides stéroïdiques et triterpéniques (Wichtl et Anton, 2003).

- **l'extrait alcoolique** : poudre d'ail macérée au bain-marie à 60°C, dans de l'éthanol pendant 20 minutes puis filtrée, le filtrat est ensuite évaporé 3 fois et les résidus d'évaporation sont réunis. Il contient principalement des composés hydrosolubles et quelques composés liposolubles : S-allylcystéine (SAC) et S-allylmercaptocystéine (SAMC). Durant le processus du vieillissement, les composés odorants et irritants sont convertis en composés sulfurés stables et neutres : SAMC et SAC surtout (Amagase, 2001).

- **l'huile essentielle** : la gousse est écrasée, le jus d'expression est récolté puis mélangé à de l'éther, la fraction étherée est prélevée, l'éther est évaporé, l'huile essentielle est ensuite enfermée dans une capsule de gélatine (Daif, 1993). L'huile essentielle « vraie » est obtenue par une macération aqueuse préalable pendant plusieurs heures, d'ail fraîchement fragmenté, suivie d'une distillation à la vapeur d'eau. On retrouve 0,02 à 0,5 % d'huile essentielle dans les gousses d'ail. Elle contient 50 à 60 % de sulfides comme le diallyldisulfide (DADS) et le diallyltrisulfide. L'allicine est éliminée de l'huile essentielle, tout comme les produits hydrophiles. Les capsules d'huile d'ail contiennent des huiles végétales et de l'huile essentielle d'ail en petite quantité (Amagase, 2001).

- **l'huile macérée** : elle est la plupart du temps utilisée à titre de condiment. Elle est obtenue en agitant pendant 48 heures l'ail fraîchement fragmenté dans de l'huile grasse. Elle contient de l'alliine qui est transformée en allicine, et des produits provenant de la dégradation de l'allicine : vinyl-dithiines, ajoènes et allyl-oligosulfides (Amagase, 2001 ; Wichtl et Anton, 2003).

## **II.13. Inhibition de l'agrégation plaquettaire et propriétés antithrombiques**

Trois composés au moins, dont le diallyl trisulfide, la 1,3-vinyldithiine et l'ajoène, sont cités comme antiagrégants par Block et *al.* (1984). L'adénosine, l'allicine et l'alliine possèdent également ce pouvoir *in vitro*. La quercétine, bien que présente à l'état de trace uniquement, possède également cette propriété *in vitro* (Beier et Nigg, 1992) et *in vivo* (Hubbard et *al.*, 2004).

## **II.14. Effet sur la digestion**

L'ail est reconnu comme une plante carminative, soulageant la détresse épigastrique et abdominale, les éructations, les flatulences, les coliques et la nausée (Damrau et Ferguson, 1949). La présence de fructanes est également notable. Le fructane est un polysaccharide

particulier en nutrition humaine. En effet, ni l'homme, ni *Escherichia coli*, bactérie principale du colon, ne sont capables de le cliver, étant donné qu'ils ne possèdent pas l'enzyme fructane-hydrolase. La consommation de fructane équilibrerait la flore intestinale vers davantage de bifidobactéries, qui hydrolysent le fructane dans le gros intestin et non dans l'intestin grêle, faisant de l'ail un aliment probiotique dans le régime alimentaire (Sabater-Molina et *al.*, 2009).

## **II.15. Autres propriétés de l'ail**

Il a été également montré que l'huile essentielle de l'ail dont le sulfure de diallyle a été converti en bromure d'allyle a des effets carminatifs (Leclerc, 1976). L'ail est aussi cholérétique et cholagogue (Schauenberg, 1977). Les fructosanes contenus dans l'ail ont aussi une certaine activité diurétique. L'allisatine (Daif, 1993) et les saponines stéroïdiennes de l'ail ont montré une activité antiinflammatoire. L'ail a aussi une action sur les sécrétions internes : à faible dose, il entraîne une hyperactivité de la thyroïde et à forte dose, il est à l'origine d'une hypoactivité de celle-ci. L'ail aurait également un pouvoir antigoutteux. Il stimulerait la fonction immunitaire (en stimulant la fonction phagocytaire des macrophages et la prolifération des lymphocytes (Yeh et Liu, 2001), il entrerait en jeu dans des processus de détoxification, de radioprotection. Il a également été prouvé que les produits à base d'ail ont des effets protecteurs hépatiques contre les toxines comme l'alcool. En effet, la toxicité de l'alcool est en partie due à l'acétaldéhyde, et l'extrait d'ail vieilli et la poudre d'ail déshydraté protègent contre l'intoxication à l'acétaldéhyde. Ils augmenteraient l'activité de l'aldéhyde déshydrogénase (Cui et *al.*, 2003).

## **II.16. Toxicité de l'ail**

### ***a) Odeur de l'ail***

Sa consommation entraîne une odeur forte de l'haleine et de la peau, reconnaissable et persistante (Amagase, 2001 ; Wichtl et Anton, 2003). Des travaux ont été entrepris pour désodoriser l'ail ou pour masquer son odeur (Valnet, 1974-1982). Pour neutraliser son odeur, la consommation de quelques grains d'anis ou de cumin, de 2 ou 3 grains de café, d'une pomme ou d'une branche de persil pouvait masquer son odeur. Tous ces gestes sont insuffisants pour se débarrasser de l'odeur de l'ail qui est due au sulfure d'allyle, contenu dans l'huile essentielle de l'ail et dont l'excédent est éliminé par voie pulmonaire.

### **b) Effets indésirables rencontrés lors de l'utilisation de l'ail**

L'ail est parfois mal toléré car il est peu digeste. Il est aussi très irritant pour les muqueuses. Il peut être à l'origine de troubles digestifs. La consommation de bulbe frais, d'extraits ou d'essence peut être à l'origine de manifestations digestives (nausées, vomissements, diarrhées etc.). L'ail cru et la poudre peuvent diminuer le taux plasmatique des protéines et du calcium. Ils peuvent être à l'origine d'anémies et d'une inhibition de la spermatogénèse (Amagase, 2001 ; Wichtl et Anton, 2003).

On peut retrouver des réactions allergiques consécutives à l'inhalation de poudre d'ail. L'élimination de l'essence d'ail se fait par voie pulmonaire : elle peut entraîner une irritation des muqueuses bronchiques, à l'origine d'un bronchospasme. Après sa consommation, un goût et une odeur désagréables au niveau de la cavité buccale se développent. Des manifestations allergiques peuvent être retrouvées : dermatites de contact, crise d'asthme sévère suite à l'inhalation de poudre d'ail. Des saignements peuvent se produire lorsque les doses usuelles sont dépassées (Wichtl et Anton, 2003).

### **c. Toxicologie**

Divers accidents consécutifs à une utilisation par voie externe (cataplasmes d'extraits d'ail par exemple) peuvent être rencontrés lors d'utilisations à fortes concentrations : phlyctènes étendus et nécroses. Des accidents consécutifs à une utilisation par voie interne sont également possibles : 3 ou 4 têtes d'ail riches en principes soufrés agressifs pour les muqueuses peuvent entraîner des brûlures d'estomac, une irritation des voies urinaires qui peut aller jusqu'à une cystite accompagnée de fièvre (Delmas, 1983). Des lavements à base d'ail (dans le but d'expulser des vers intestinaux) à fortes doses peuvent provoquer une dysenterie. Les composés organosulfurés lipophiles de l'ail, actifs dans la diminution des lipides présentent à haute dose une certaine cytotoxicité (ce qui n'est pas le cas des composés organosulfurés hydrophiles). L'alliine est un des plus irritants et le DAS est le plus allergène (Amagase, 2001).

L'allicine peut se comporter comme un agent oxydant et entraîner des irritations de l'estomac et l'intestin. L'extrait d'ail vieilli ne présente pas d'effets indésirables. La S-allylcystéine est 30 fois plus toxique que l'allicine et le DADS. En revanche, la cancérogénicité et la tératogénicité ne sont pas établies (Amagase, 2001).

#### *d. Contre-indications*

Les dermatoses, les dartres, les irritations de l'estomac et des intestins contre indiquent l'utilisation de l'ail. L'ail est également contre-indiqué chez les femmes qui allaitent car il altère le lait et donne des coliques aux nourrissons. Les symptômes congestifs pulmonaires (toux sanguinolente, toux sèche et forte, fièvre) empêchent son usage (Valnet, 1974-1982).

## **CHAPITRE III : METHODES D'ANALYSE DES COMPOSANTS BIOACTIFS DE L'AIL**

L'ail (*Allium sativum*.L) produit des composés soufrés très caractéristiques. Des aminoacides qui sont des précurseurs, dérivés de la cystéine, sont transformés lors de la brisure du végétal par une réaction enzymatique, en acides sulfoniques et thiosulfonates qui se réarrangent en un grand nombre de substances. Ces divers composés sont bien connus pour leurs propriétés gustatives, pharmacologiques (antibiotiques, anticoagulantes), allopathiques (inhibitrices de croissance, etc.) et pesticides (nématocides, fongicides, insecticides) (Auger et *al.*, 1993).

Ces dérivés de la cystéine varient non seulement d'une espèce à l'autre (Freeman, 1975), mais également à l'intérieur d'une espèce selon l'organe, la variété, le stade de développement et les conditions environnementales considérés (Boscher et *al.*, 1995). De même, La concentration de tous les thiosulfonates sont variables et dépendent de la culture et du mode de stockage (Ichikawa et *al.*, 2006). Afin d'évaluer avec précision la qualité d'un produit extrait de l'ail, il faut analyser le profil des composés soufrés. Par conséquent, diverses méthodes ont été développées pour la quantification de l'allicine et des thiosulfonates en général. La plupart de ces méthodes comprennent la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide à haute performance et la méthode de spectrophotométrie.

### **III.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)**

La Chromatographie en phase gazeuse (GC) implique la séparation des composants de l'échantillon vaporisé entre une phase mobile gazeuse (appelée gaz porteur) et une phase stationnaire liquide ou solide. La phase stationnaire liquide est un liquide non volatil lié à l'intérieur de la colonne ou à un support solide fin. La phase stationnaire solide est utilisée dans la chromatographie d'adsorption gaz-solide dans laquelle l'analyte est adsorbé directement sur des particules solides. Les éléments essentiels de la chromatographie en phase gazeuse comprennent une alimentation réglementée de gaz porteur, un dispositif de vaporisation de l'échantillon (injecteur), un four thermostaté dans lequel se trouve la colonne, un détecteur et un processeur de données (Apawu, 2009). La chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) ont été largement utilisées dans la caractérisation des volatils d'allium. La détermination par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à photométrie de flamme à

(GC-FPD) d'alliine a d'abord été élaborée par Saito et *al.*, 1989. Leur procédé impliquait la dérivation de l'alliine avec de l'anhydride d'acide trifluoroacétique (TFAA) suivi d'une analyse GC en utilisant une courte colonne garnie. Saito et son collègue ont découvert que le dérivé trifluoroacétique était instable et par conséquent décomposé après avoir été exposé à la lumière du soleil pendant 15 minutes. C'était donc une limitation majeure de leur méthode. Une autre limitation qui a également été signalée était une mauvaise résolution de la colonne qui rend la méthode inadaptée au travail de routine (Apawu, 2009). En outre, on a prétendu que l'identification des composés principalement responsable des effets thérapeutiques de l'ail fraîchement coupé est impossible par la méthode de chromatographie en phase gazeuse en raison de leur décomposition thermique.

### **III.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance**

La chromatographie en phase liquide à haute performance a été largement utilisée dans l'analyse des composés organo-sulfurés de l'ail (Iberl et *al.*, 1990). La méthode a été développée pour l'analyse de ces composés ; La méthode HPLC associée au détecteur MS (spectrométrie de masse) a été appliquée pour déterminer les composés responsables d'odeurs d'allium. L'analyse ne montre que du S-oxyde thiopropanal, des thiosulfonates et des composés apparentés (zwiebelanes, cepaenes) en quantités mineures et sans dissulfures ou autres produits de réarrangement (Ferary et Auger, 1996). D'autre part, la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse par ionisation chimique à pression atmosphérique a été utilisée pour déterminer les composés organosulfurés et il a été révélé que les thiosulfonates étaient des composants majeurs dans les extraits de jus d'oignon et la quantité d'allicine variait d'environ 10% à 50% de ceux trouvés dans des extraits d'ail aqueux (Calvey et *al.*, 1998). En outre, une autre méthode basée sur l'utilisation de HPLC-UV et HPLC-ED (ED : Electrochemical detection) avec un réacteur photochimique post-colonne a été proposée pour la détermination de l'allicine. Cette méthode a permis d'étendre la sélectivité et la sensibilité de la détection électrochimique à l'analyse de cette molécule. L'utilisation d'un réacteur photochimique post-colonne présente l'avantage d'éviter la perte du temps (Bocchini et *al.*, 2001). Quelques années plus tard, on a utilisé une méthode HPLC pour déterminer quatre sulfoxydes et trois peptides  $\gamma$ -glutamyl dans l'ail. L'alliine, l'isoalliine, la méthiine, la cycloalliine et la  $\zeta$ -L-glutamyl S-méthyl-L-cystéine ont été déterminées par HPLC à phase normale en utilisant une colonne à liaison aminopropylique. La  $\zeta$ -L-Glutamyl-S- (2-propényl) -L-cystéine et la  $\zeta$ -Lglutamyl-S- (trans-1-propényl) -L-cystéine ont été séparées sur une colonne d'octadécylsilane (Ichikawa et *al.*, 2006). Récemment, la HPLC couplée à la

détection UV a été effectuée pour la détermination des composés de soufre bioactifs dans des ampoules d'ail. En conclusion, 8 OSC et l'allicine dans les bulbes d'ail ont été analysés avec succès par chromatographie liquide couplée à la détection UV sur une colonne Hypurity Elite C18 et une colonne de gel de silice, respectivement, avec des conditions de phase mobile à gradient linéaire (Yoo *et al.*, 2010). Le Tableau 7 résume les conditions utilisées pour les méthodes HPLC.

**Tableau 7: Conditions utilisées pour la méthode HPLC**

	Colonne HPLC	Dimension de la colonne	Débit	Volume d'injection	Longueur d'onde	Phase mobile	Standard interne	Référence
<b>HPLC avec système UV-2075 plus détecteur</b>	Chromsep	5 µm, 250 × 4.6 mm	1.8 mL/min	10 µL	254 nm	n-hexane (A), and 2-propanol (B)	Benzyl alcohol	Yoo <i>et al.</i>
<b>Analyse Si-HPLC</b>	Rainin Microsorb colonnes de gel de silice	5 µm, 250 mm x 4.6 mm avec 15 mm x 4.6 mm guard	1.8 mL/min 1.6 mL/min		254 nm	2-propano/hexane	Benzyl alcohol	Block <i>et al.</i>
<b>HPLC à colonne inversée</b>	colonne, symétrie C18	5 µm, 150 mm x 3.9 mm	0.8 mL/min	10 µL	205 nm	50 mM tampon phosphate (pH 2.6) /méthanol (85:15, v/v)		Ichikawa <i>et al.</i>
<b>LC-MS</b>	YMC J'sphere ODS-M79 column	250x2,0 mm, S-4 µm, 80 A				H2O/Me CN		Calvey <i>et al.</i>
<b>HPLC</b>	C18 colonne	150mm×4.6 mm i.d. 5µm taille des particules	0.5 ml/min		254 nm	MeOH:H2O		Bocchini <i>et al.</i>

### III.3. Méthodes Spectrophotométriques

La faible résolution et la nécessité d'utiliser des normes externes limitent l'application des méthodes GC et HPLC (Olech et Zaborska, 2012). De ce fait, une première méthode a été développée pour l'analyse des substances volatiles d'oignons et d'ail basées sur une détermination spectrophotométrique rapide (Apawu, 2009). La méthode proposée permet de déterminer la concentration totale des thiosulfonates, non seulement de l'allicine et elle présente l'avantage de ne pas exiger une norme d'allicine pour la détermination quantitative de l'allicine ou des thiosulfonates totaux. Deux types de composés peuvent être appliqués : directement ou indirectement permettant de déterminer la teneur en thiosulfonates dans une gamme UV-Vis. Le premier groupe comprend des thiols (composés avec des groupes sulfhydryle -SH), par ex. NTB et 4-MP. Ces composés réagissent avec une liaison disulfure des thiosulfonates.

Pour la détermination spectrophotométrique indirecte, on a utilisé le composé d'acide disulfure 5, 5-dithiobis (acide 2-nitrobenzoïque) (DTNB) et ce dosage est basé sur la réaction du thiosulfonate avec un excès de cystéine. Le résidu de cystéine réagit avec l'acide disulfure. En raison de la réaction, un composé coloré absorbant la gamme UV-Vis est formé. Cette méthode est basée sur le fait qu'une molécule de thiosulfonate réagit avec deux molécules de cystéine pour former deux molécules de S-alcényle ou S-alkylmercaptocystéine. La teneur en cystéine est mesurée par spectrophotométrie à 412 nm sous la forme d'acide 2-nitro-5-thiobenzoïque obtenu en réaction avec le DTNB. La concentration résiduelle de cystéine a été également déterminée par la réaction avec le DTDP (4,4'-dithiodipyridine), suivie de la mesure de la concentration de 2-mercaptopyridine à 343 nm (Han et *al.*, 1995). En 2012, une étude a été menée pour comparer toutes ces méthodes en fonction de l'emploi du thiol chromogène pour la détermination quantitative des thiosulfonates dans des extraits et des suppléments d'ail frais. Sur la base de la recherche, les auteurs ont postulé que presque tous les thiols chromogènes sont applicables, et il suffit d'enregistrer le spectre thiol UV-Vis. En connaissant son  $\lambda$  max, il est possible de suivre le cours de sa réaction avec les thiosulfonates et de déterminer la constante de vitesse de la réaction (Olech et Zaborska, 2012). La méthode de la spectrophotométrie permet de déterminer la concentration totale des thiosulfonates non seulement en allicine. La méthode proposée est la mieux adaptée à la détermination des propriétés médicinales de l'ail (Han et *al.*, 1995).

## **CHAPITRE IV: PROCEDES DE CONSERVATION**

La conservation des aliments vise à préserver leur comestibilité et leurs propriétés gustatives et nutritives. Elle implique notamment d'empêcher la croissance des bactéries, champignons et microorganismes qu'ils renferment et qui peuvent dans certains cas entraîner une intoxication alimentaire et également de retarder l'oxydation des graisses qui provoque le rancissement.

En revanche, l'homme a toujours cherché des moyens pour conserver les denrées alimentaires pour assurer sa survie en période de disette. Les premières méthodes de conservation ont succédé les techniques du séchage naturel à l'air libre, de salaison, de conservation par le sucre (les confitures) et de fermentation (vin, fromage, choucroute...). Au siècle dernier, autres méthodes sont apparues, la conservation par la chaleur (séchoirs solaires et autres) et plus récemment par la conservation par le froid avec le développement des installations frigorifiques.

### **IV.1. Quelques techniques usuelles dans la conservation des aliments**

#### **IV.1.1. Déshydratation**

Dès l'antiquité, les grains, les fruits, les viandes, les poissons ont été séchés directement au soleil. Plus tard, le séchage a été effectué dans des fours. Aujourd'hui, les denrées sont séchées par différentes techniques : séchoir à air chaud, rampe infrarouge, cylindre chauffant, fluidisation.

Le but de la déshydratation est d'éliminer suffisamment d'eau du produit pour empêcher le développement des micro-organismes et bloquer l'activité enzymatique favorisant une meilleure stabilité physico-chimique du produit.

Les produits obtenus (lait en poudre, céréales, fruits secs...) se conservent à température ambiante quand ils sont conditionnés dans des emballages les protégeant de l'humidité. Les techniques actuelles de déshydratation permettent de conserver la qualité nutritionnelle des denrées alimentaires (Pierre, 1998, Darinmou, 2000).

#### **IV.1.2. Lyophilisation**

La lyophilisation consiste en une congélation sous vide suivie d'une sublimation de la glace et une désorption de l'eau intracellulaire (Barros, 2001).

### **IV.1.3 Salage/fumage**

Un autre procédé de conservation traditionnel est le salage et le fumage. Selon les besoins, les deux techniques sont ou non associées. Tous les produits fumés sont préalablement salés alors que les produits salés peuvent être non fumés. Ces procédés consistent à diminuer l'activité bactérienne liée à la présence d'eau par contre le salage/fumage freine le développement microbien. Ils sont essentiellement utilisés en charcuterie et pour la conservation de certaines espèces de poissons (hareng, saumon...) (Murielle, 2009).

### **IV.1.4 Pasteurisation**

La pasteurisation consiste à porter les produits traités à des températures entre 70 et 100°C afin de détruire les flores bactériennes thermosensibles. Les produits pasteurisés sont de bonne qualité organoleptique. Les macronutriments sont bien conservés ainsi que les vitamines. Néanmoins, en raison de la présence d'une flore résiduelle, les produits pasteurisés doivent être conservés au froid entre 3 et 6°C ce qui limite leur développement et leur utilisation (respect de la chaîne du froid et durée de vie courte) (Ramaswany et Abbatermaco, 1996).

### **IV.1.5. Appertisation**

Cette technique consiste à porter les produits traités à des hautes températures comprises entre 115°C et 140°C. Elle détruit toutes les flores bactériennes permettant la conservation des produits agroalimentaires à des températures ambiantes et une durée de vie longue (Darinmou, 2000, Larousse, 1991).

### **IV.1.6 Réfrigération**

Cette méthode freine le développement des principales bactéries pathogènes par entreposage des denrées à 3 ou 4°C. La réfrigération retarde de quelques jours l'évolution d'une denrée périssable et permet d'allonger la durée de vie des produits frais (lait, viandes, poissons, fruits et légumes). La réfrigération est aussi utilisée à une grande échelle pour conserver les fruits (pommes, poires...) plusieurs mois dans les saisons fruitières (Darinmou, 2000, Emilie, 2009).

### **IV.1.7. Surgélation**

La surgélation consiste à abaisser très rapidement la température d'une denrée au-dessous de  $-18^{\circ}\text{C}$  bloquant l'activité microbienne et favorisant la conservation des denrées pendant plusieurs mois (voire une année) sans modification notable des nutriments (Morgane, 2013). L'abaissement rapide à  $-40^{\circ}\text{C}$  dans les cellules de refroidissement ou les surgélateurs entraîne la formation de très petits cristaux de glace où se conservent la structure cellulaire des produits (Emilie, 2009).

### **IV.1.8. Nouvelles techniques de conservation**

#### ***a. Ionisation***

Ce procédé physique repose sur l'exposition des aliments à l'action directe de certains rayonnements électromagnétiques (rayons X ou rayonnement  $\beta$ ) permettant leur conservation par destruction des insectes et des micro-organismes parasites en préservant au mieux leurs qualités organoleptique, sanitaire et nutritionnelle. Ce procédé de conservation doit être associé souvent à la réfrigération ou la surgélation (Desmonts, 2001).

#### ***b. Pascalisation***

Cette technique détruit les micro-organismes en appliquant de très fortes pressions (4000 à 6000 fois la pression atmosphérique) sur la denrée dans des enceintes spéciales à température normale sans modifier leurs qualités nutritionnelles et organoleptiques (Shigehisa et *al.*, 1991).

## **IV. 2. Séchage solaire comme procédé de conservation**

### **IV.2.1. Généralité**

De nombreux produits agricoles, consommés en grandes quantités ne sont pas toujours disponibles au cours des saisons. Plusieurs solutions sont proposées pour pallier à ce handicap : culture sous serre, congélation, conservation par séchage. Le recours au séchage s'avère une solution simple, sûre et adéquate pour un grand nombre de produits. Le séchage des produits alimentaires a fait l'objet de très nombreuses recherches sur divers produits. Citons, sans être exhaustif le maïs et le hareng (Ahmed-Zaid, 1999), la tomate (Hawlader et *al.*, 1991), les carottes (Techasena et *al.*, 1994), l'oignon (Sharma et *al.*, 1995), les grains de colza (Patil et *al.*, 1989), les noix (Lavialle/Prelois, 1993), la pomme (Zeghmati, 1981), le riz (Peuty-Charbonnier, 1995), la pulpe de betterave et manioc (Cervantes, 1988), le manioc, le

gingembre, le gombo et le piment rouge (Ahouannou, 2001), la pomme de terre (Youcef-Ali, 2001), et beaucoup d'autres produits.

Le séchage ou déshydratation est une étape importante dans l'industrie chimique et alimentaire. L'objectif principal du séchage des aliments est la réduction de leur teneur en eau pour prolonger leur conservation, réduire les besoins d'emballage et réduire le poids pour diminuer les coûts du transport (Okos et *al.*, 1992). Le séchage influence fortement la qualité du produit, le coût du procédé et les opérations postérieurement appliquées aux produits alimentaires. La qualité des produits secs est évaluée à partir des dégradations physiques et biochimiques, résultat du processus de déshydratation. Les principaux facteurs qui influencent la qualité d'un produit sec sont le temps de séchage, la température et l'humidité relative de l'air du séchage. En général, les propriétés servant à évaluer la qualité des produits secs alimentaires, les plus utilisées sont la couleur, la texture, la densité, la porosité, la sorption et la valeur nutritive de l'aliment séché (Lagunas, 2007).

#### **IV.2.2. Principe du séchage**

Le séchage est un procédé dans lequel l'humidité d'un solide est enlevée en utilisant comme énergie la chaleur. Le séchage des solides est un procédé complexe où interviennent des phénomènes de transferts de chaleur et de matière de façon simultanée. Le déroulement du séchage peut être influencé par une grande variété de facteurs indépendants, comme par exemple les conditions du séchage telles que la température, la vitesse et l'humidité relative de l'air, ainsi que des propriétés du solide telles que la densité, la porosité et l'hygroscopicité.

Le solide humide sèche quand il est mis en contact avec un flux d'air chaud, l'air chaud servant d'une part à transférer la chaleur au solide et d'autre part à éliminer la vapeur d'eau formée. Si l'air chaud fourni au système est à température et humidité constantes, le procédé du séchage se produit normalement en deux étapes. Initialement, la vitesse du séchage est constante, et l'eau s'évapore comme si elle était à l'état pur. Quand le solide atteint une teneur en eau critique, la vitesse du séchage commence à diminuer progressivement, ce qui constitue la période à vitesse décroissante. Durant la période à vitesse constante, la surface de l'aliment est totalement saturée en eau et le phénomène du séchage est entièrement contrôlé par les conditions externes à travers le coefficient du transfert de la matière d'eau.

Durant la période à vitesse décroissante, la migration de l'eau de l'intérieur du solide à la surface diminue, et les résistances internes contrôlent la vitesse du séchage. En effet la surface n'est plus totalement humide et il s'y trouve de petits îlots de produit sec ; la vitesse de

migration de l'eau produit alors une diminution de l'effet des conditions externes, et la vitesse de séchage est affectée par le manque d'uniformité du liquide à la surface.

Selon Bimbenet et *al.* (2002), l'évolution du séchage peut être représentée par deux courbes : la teneur en eau moyenne ( $x$ ) du produit en fonction du temps ( $t$ ) et la vitesse du séchage ( $dx/dt$ ) en fonction de la teneur en eau moyenne. On distingue trois périodes : la période de mise en température du produit, la période à vitesse constante et la période à vitesse décroissante.

Dans le cas des produits alimentaires et biologiques, la période à vitesse constante n'existe pas, et le séchage se déroulera entièrement à vitesse décroissante (Bimbenet et *al.*, 2002). May et Perré (2002) ont supposé que ce phénomène était causé par la haute porosité de certains aliments tels que la pomme. Ainsi dès que le séchage commence, le volume de vapeur à l'intérieur des pores augmente et le milieu poreux partiellement saturé de vapeur d'eau rend la migration capillaire difficile. Par conséquent, la surface du produit n'est plus saturée en eau libre, ce qui fait que l'on est tout de suite dans la période à vitesse décroissante.

### **IV.3. Séchage solaire convectif**

Il existe plusieurs méthodes pour la déshydratation des produits agricoles. Toutefois le séchage solaire par convection demeure la technique la plus répandue et la plus utilisée.

Le séchage par convection, qui consiste à transférer la chaleur aux produits à l'aide d'un courant d'air chaud, en maintenant constante la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air, est la méthode la plus répandue pour le séchage des aliments, tant par la disponibilité de cette technologie que par ses faibles coûts.

Néanmoins, la perte de la qualité des produits séchés est une problématique qui requiert de nouvelles méthodes du séchage tel que la lyophilisation ou le séchage par micro-ondes. Cependant, ces procédés demeurent coûteux et ne sont adéquats que pour des produits à haute valeur ajoutée (Lagunas, 2007).

Le séchage par convection est adapté pour traiter de nombreux produits végétaux contenant des molécules à valeur nutraceutique en faible concentration, tels que l'ail. En effet, celui-ci contient des composants actifs ayant la capacité de former, dans certaines conditions, une molécule bioactive, l'allicine. Cependant l'allicine est formé en faible quantité si le séchage est réalisé à une température constante élevée. Une alternative au séchage conventionnel à

conditions constantes de l'ail pour conserver ses propriétés nutraceutiques est le séchage à convection (Lagunas, 2007).

#### **IV.3.1. Aperçu sur le séchage solaire convectif de l'ail**

Le séchage par convection a été largement utilisé pour la conservation de l'ail dans l'industrie des aliments. Les travaux portant sur ce produit ont été effectués dans le but de trouver les conditions du séchage qui confèrent à l'ail séché une bonne qualité tout en nécessitant des temps de séchage courts.

Le séchage par convection a été étudié par Pezzutti et Crapiste, (1997) et Krokida et *al.*, (2003). Ils ont expérimenté différentes épaisseurs d'échantillon, températures, débits et humidités relatives de l'air. Les résultats de Pezzutti et Crapiste, (1997) montrent un rétrécissement important de l'épaisseur du produit (70%) et une perte d'acide pyruvique qui est attribuée à une inactivation partielle de l'enzyme allinase ou à la destruction des composés précurseurs de l'acide pyruvique par la température. Ils ont noté une importante résistance interne à la migration de l'eau et une influence négligeable de l'humidité de l'air sur le processus du séchage.

Krokida et *al.* (2003) ont développé un modèle de séchage en incorporant l'effet de différents paramètres. Leurs résultats ont démontré que la température du séchage est le facteur le plus important qui affecte la vitesse du séchage, tandis que la vitesse et l'humidité de l'air ont un effet moindre.

Une combinaison de microondes et de séchage par convection a été étudiée par Sharma et Prasad, (2001). Leurs résultats sont semblables à ceux obtenus pour le séchage conventionnel à l'air chaud, le séchage se déroulant pendant la période à vitesse décroissante. Ceci indique que le mécanisme du séchage est contrôlé par un phénomène de diffusion.

#### **IV.4. Isothermes de sorption**

On appelle isotherme d'adsorption et de désorption, les courbes d'équilibre qui lient, à température constante, les teneurs en eau des produits à leurs activités d'eau  $a_w$  qui sont égales aux humidités relatives d'équilibre (HRE) des atmosphères qui les entourent

$$\left( a_w = \frac{HRE}{100} \right).$$

Les interactions qui existent au niveau moléculaire entre l'eau et les constituants des plantes s'expriment macroscopiquement par une relation d'équilibre thermodynamique :  $X_{eq} = f(HRE, T_a)$ . La représentation graphique de la teneur en eau d'un produit (masse d'eau par unité de matière sèche) en fonction de sa pression de vapeur à l'équilibre  $\left(\frac{P_v}{P_w^{sat}}\right)_T$ , à une température constante est appelé isotherme de sorption. A l'équilibre, nous obtenons des couples de valeurs  $(a_w, X_{eq})$  qui permettent de tracer des courbes pour une température et une pression donnée (Kouhila, Idlimam et Lamharrar, 2016).

#### IV.4.1. Teneur en eau

Tout produit qu'il soit d'origine végétale, animale ou minérale contient de l'eau, on peut donc distinguer dans tout produit de masse totale  $m$  :

- Une masse  $m_e$  d'eau
- La masse restante  $m_s = m - m_e$  appelée masse anhydre ou masse sèche.

Comme pour l'air humide, on définit l'humidité ou teneur en eau du produit (en base sèche) par :

$$X = \frac{m_e}{m_s}$$

L'humidité d'un produit peut aussi être définie par la teneur en eau en base humide

$$X_h = \frac{m_e}{m}$$

Les deux grandeurs sont liées par les relations :

$$X = \frac{X_h}{1 - X_h} \quad \text{et} \quad X_h = \frac{X}{1 + X}$$

On utilise plus souvent la teneur en eau base sèche, lorsque l'on parlera de la teneur en eau sans autre précision il s'agira donc de cette dernière (Kouhila M, Idlimam A, Lamharrar A, 2016).

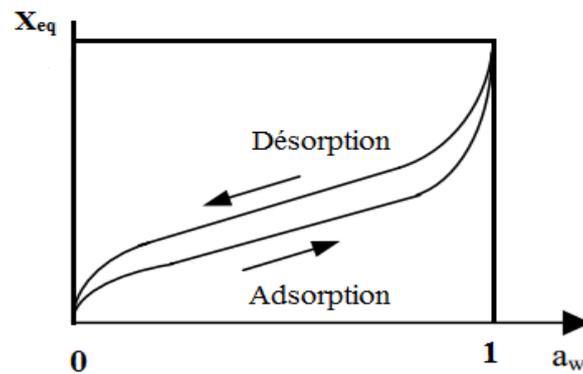
#### IV.4.2. Activité de l'eau

L'activité  $a_w$  de l'eau dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau  $X$  et de sa température  $T$ . La courbe représentant pour une température  $T$  donnée la teneur en eau  $X$  d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau  $a_w$  ou de l'humidité relative de l'air en équilibre HR est appelée:

- Isotherme d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec.

- Isotherme de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau.

Les deux courbes sont en général différentes (figure 14) car le séchage d'un produit (passage de  $a_w = 1$  à  $a_w < 0,6$ ) entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles.



**Figure 14: Allure générale des isothermes de sorption**

La connaissance de l'isotherme de désorption est particulièrement importante en vue du séchage d'un produit par entraînement : produit placé dans un courant d'air chaud et sec à  $T_a$ ,  $HR_a$ . La connaissance de l'isotherme de désorption permet de calculer la teneur en eau d'équilibre  $X_{eq}$  du produit avec l'air du séchage qui est la limite vers laquelle va tendre la teneur en eau  $X$  du produit en fin de séchage. La valeur de  $X_{eq}$  est un paramètre qui apparaît en particulier dans les modèles permettant de prévoir l'évolution de la teneur en eau d'un produit au cours de son séchage.

Remarque :

- Il a été montré que certains produits présentent des isothermes d'adsorption différentes selon la méthode utilisée pour dégazer le produit avant de démarrer l'adsorption, on ne peut donc plus parler dans ce cas de l'isotherme (unique) d'adsorption mais spécifier en plus le mode de déshydratation utilisé.
- Les isothermes de désorption peuvent également présenter une variabilité selon le mode de préparation ou de fabrication du produit s'il n'est pas naturel ou selon le degré de

maturité ou l'espèce du produit s'il s'agit d'un produit végétal. Dans ce dernier cas, les variations sont toutefois peu importantes.

#### IV.4.3. Formes et modèles des isothermes de sorption

##### Forme générale des isothermes

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit:

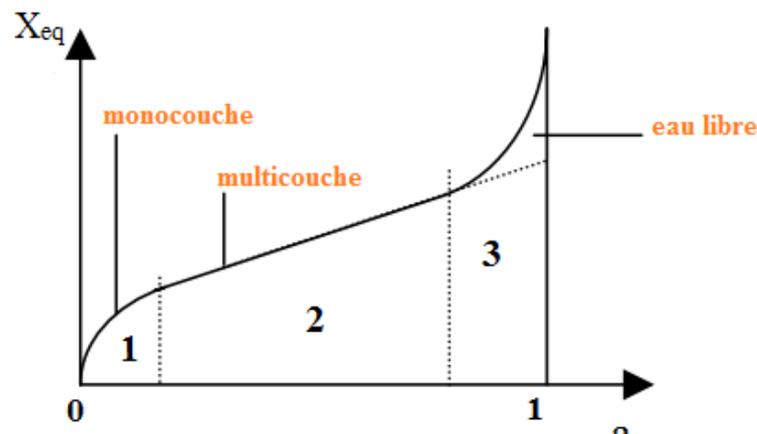


Figure 15: Différentes régions de la courbe de sorption

- **Zone 1** : Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

- **Zone 2** : Adsorption des molécules sur la monocouche initiale.

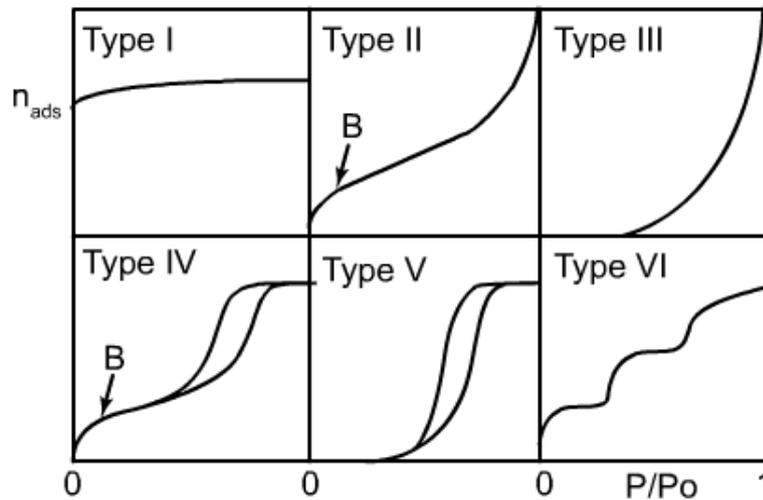
L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

- **Zone 3** : Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau.

L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro capillaire constitue une phase continue.

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) qui a établi six

types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité.



**Figure 16: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC (1984)**

- Type I : Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de  $p/p_s$ , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- Type III : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Type IV : L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- Type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types précités. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale (Jannot, 2008).

#### IV.4.4. Modèles pour décrire les isothermes de sorption

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire les isothermes de sorption (Kouhila M, Idlimam A et Lamharrar A, 2016).

**Tableau 8: Modèles pour les isothermes de sorption**

Modèles	Formulation en $X_{eq} = f(H_r)$	Conditions d'utilisation
Langmuir	$X_{eq} = \frac{knH_r}{1 + H_r}$	Faibles $H_r$
BET	$X_{eq} = \frac{XmC_{BET}H_r}{(1 - H_r)\{1 + (C_{BET} - 1)H_r\}}$	$H_r < 0.5$
GAB	$X_{eq} = \frac{XmC_GKH_r}{(1 - KH_r)\{1 + (C_G - 1)KH_r\}}$	$0.1 < H_r < 0.9$
Chung-Pfost	$X_{eq} = \frac{1}{n}\{\ln(k) - \ln\{-\ln(H_r)\}\}$	$0.2 < H_r < 0.9$
Halsey	$X_{eq} = \left\{ -\frac{K}{\ln(H_r)} \right\}^{\frac{1}{n}}$	$0.1 < H_r < 0.8$
Harkins-Jura	$X_{eq} = \left\{ -\frac{n}{\ln(H_r) - K} \right\}^{\frac{1}{2}}$	$H_r > 0.8$
Henderson	$X_{eq} = \left\{ -\frac{\ln(1 - H_r)}{K} \right\}^{\frac{1}{n}}$	$0.5 < H_r < 0.95$
Kuhn	$X_{eq} = \left\{ \frac{K}{\ln(H_r)} \right\} + n$	$H_r < 0.5$
Oswin	$X_{eq} = K \left\{ \frac{H_r}{1 - H_r} \right\}^n$	$0.1 < H_r < 0.9$
Smith	$K - n \ln(1 - H_r)$	$0.5 < H_r < 0.95$
LESPAM	$X_{eq} = A \exp\left(\frac{Ba_w}{\theta}\right) + C$	$0.1 < H_r < 0.9$

L'isotherme d'adsorption est le fruit de mesures expérimentales, les différents points mesurés sont fonction de l'estimation que l'on aura pu faire de l'équilibre thermodynamique. Cette estimation dépend fortement des possibilités de l'appareillage utilisé. Il est donc incontournable que l'isotherme de sorption dépend de la méthode expérimentale avec laquelle elle a été obtenue. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les isothermes de sorption il y a la méthode statique ou gravimétrique et la deuxième méthode c'est la méthode dynamique.

#### **IV.4.5. Intérêt pratique des isothermes de sorption**

Les isothermes d'adsorption et de désorption permettent de :

- ✓ Calculer le nombre de sites actifs ou la surface effective d'un produit.
- ✓ Prévoir l'activité de l'eau de mélanges plus ou moins humides.
- ✓ Prévoir le comportement lors d'un traitement dans des conditions autres que celles étudiées expérimentalement (exemple de l'entreposage).
- ✓ Prévoir l'effet de l'hystérésis lors de la réhydratation : une humidité relative de l'eau trop élevée si un point optimum de la courbe est dépassé ; surtout vrai pour les fruits et légumes riches en sucres et en sels.
- ✓ Prévoir l'influence de la variation de la température sur l'humidité relative.

Elles renseignent donc sur la stabilité d'un produit de teneur en eau donnée. La teneur en eau du produit atteinte en fin de sorption correspond à l'équilibre thermodynamique avec le milieu ambiant. Cet état d'équilibre isotherme dépend de la façon dont il a été atteint (forte hystérèse entre les deux chemins) :

En désorption (c'est-à-dire en abaissant l'humidité relative de l'environnement) le matériau va perdre de l'eau, c'est le cas du séchage.

En adsorption ou sorption (c'est-à-dire en augmentant l'humidité relative de l'environnement) le matériau va gagner de l'eau, c'est le cas de stockage.

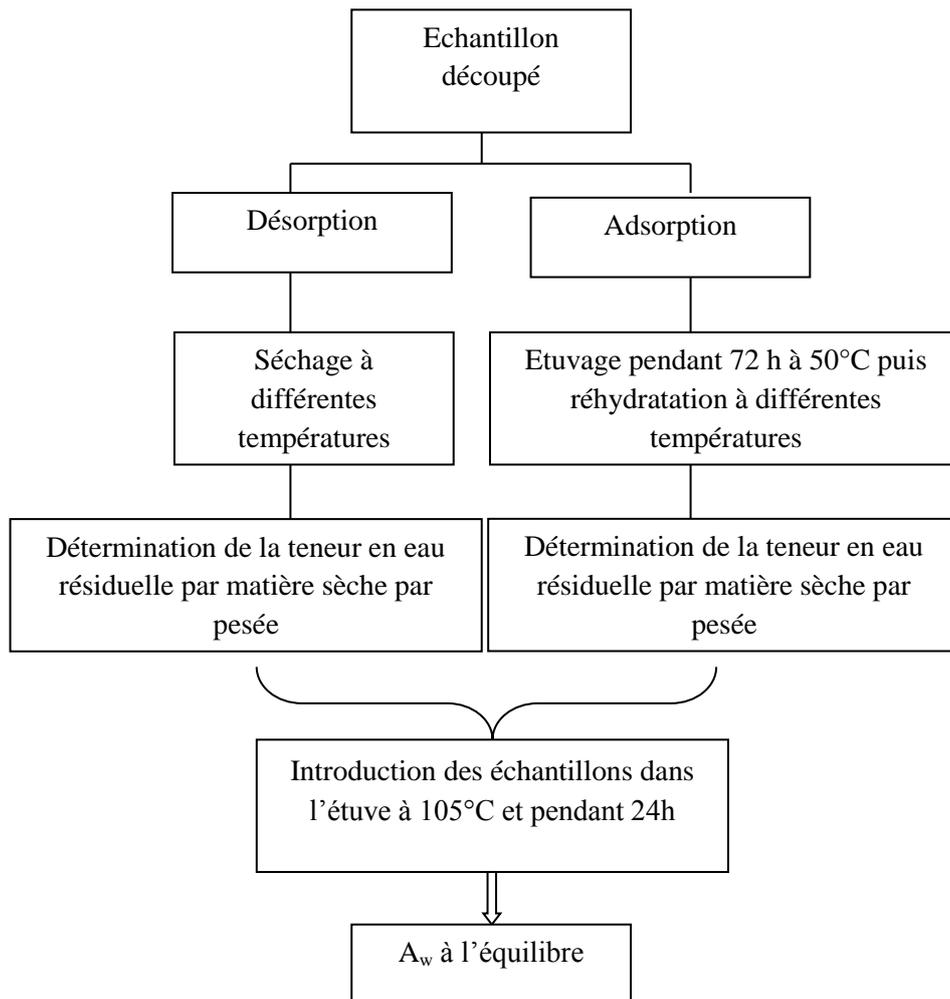
Pour une même humidité relative et un même cheminement (sorption ou désorption) la quantité d'eau fixée diminue lorsque la température augmente.

#### **IV.4.6. Mesure des isothermes de sorption**

Trois propriétés physiques différentes peuvent être utilisées pour déterminer une isotherme de sorption : la pression, la masse de l'échantillon ou le flux de gaz. Chacune de ces

propriétés donne lieu à une classe de techniques d'analyse, soit les techniques manométriques, gravimétriques ou de mesures de flux. Quelle que soit la grandeur utilisée, deux types de procédures peuvent être mises en œuvre, des procédures continues ou discontinues. Dans notre travail, nous nous limiterons aux techniques les plus répandues et que nous utilisons au sein du laboratoire LESPAM (Laboratoire d'Énergie Solaire et des Plantes Aromatiques et Médicinales).

#### IV.4.7. Organigramme d'obtention des isothermes de sorption



#### IV.4.8 Méthodes gravimétriques (statique)

Le principe d'obtention d'un point de l'isotherme est le suivant : on place un échantillon du produit dans une enceinte maintenue à température  $T$  et à humidité relative  $HR$  de l'air constante. L'échantillon est pesé à intervalle régulier jusqu'à ce que sa masse ne varie plus, il est alors en équilibre avec l'air à  $(T, HR)$ . Connaissant sa masse humide, il suffit alors

de déterminer sa masse sèche pour en déduire sa teneur en eau X, le couple (HR, X) fournit un point de l'isotherme de sorption ou de désorption (Jannot, 2008).

Le produit est placé dans un récipient étanche à l'intérieur duquel une solution maintient une humidité relative constante (figure 17). Cette solution peut être une solution saline saturée en sel ou une solution d'acide sulfurique de concentration fixée ; dans ce cas, nous avons utilisé la méthode de sels saturés. La température est maintenue constante en plaçant les récipients dans une enceinte thermostatée. On utilise autant de sels que l'on veut obtenir de points sur l'isotherme.

Le tableau 9 indique les humidités relatives de l'air au-dessus des solutions salines saturées (à 25°C) préconisées pour la mise en œuvre de la méthode des sels, les valeurs pour diverses températures sont présentées dans les deux tableaux ci-après (Tableaux 10,11).

**Tableau 9: Humidités relatives de l'air au-dessus des solutions salines saturées (à 25°C)**

<b>LiBr</b>	<b>LiCl</b>	<b>KCH<sub>3</sub>O</b>	<b>KF</b>	<b>MgCl<sub>2</sub></b>	<b>KCO<sub>3</sub></b>
6,4	11,3	22,5	30,9	32,8	43,2
NaBr	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
57,6	68,5	64,9	75,3	84,3	97,3

**Tableau 10: Humidités relatives de l'air au-dessus des solutions salines saturées à différentes températures**

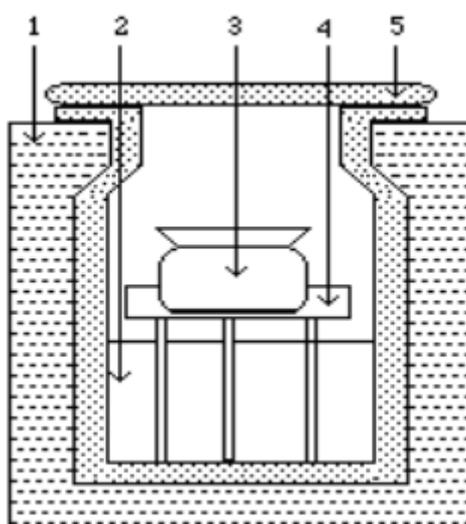
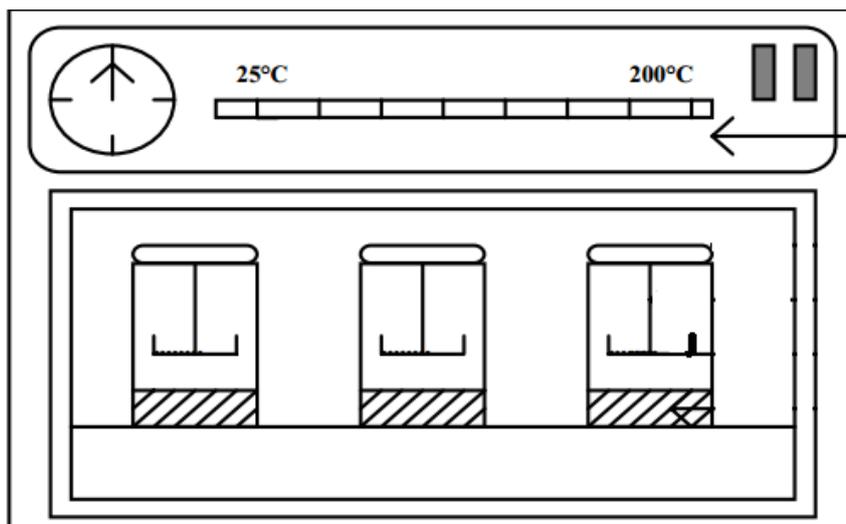
<b>T (°C)</b>	<b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>NaBr</b>	<b>CuCl<sub>2</sub></b>	<b>CoCl<sub>2</sub></b>	<b>KI</b>	<b>NaCl</b>	<b>KCl</b>	<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
0	60,3					75,5	88,6	98,8
5	58,9	63,5			73,3	75,7	87,7	98,5
10	57,4	62,2			72,11	75,7	86,8	98,2
15	55,9	60,7			70,98	75,6	85,9	97,9
20	54,4	59,1	68,4		69,9	75,5	85,1	97,6
25	52,9	57,6		64,9	68,86	75,3	84,3	97,3
30	51,4	56,0	68,6	61,8	67,89	75,1	83,6	97,0
35	49,9	54,6		58,6	66,96	74,9	83,0	96,7
40	48,4	53,2	68,0	55,5	66,09	74,7	82,3	96,4
45	46,9	52,0		52,6	65,26	74,5	81,7	96,1
50	45,4	50,9	65,5	50,0	64,49	74,4	81,2	95,8
55		50,2		48,0	63,78	74,4	80,7	
60		49,7	63,3	46,7	63,11	74,5	80,3	95,7
65		49,5		46,3	62,5	74,7	79,9	
70		49,7		47,0	61,93	75,1	79,5	
75		50,3		48,8	61,43	75,6	79,2	
80		51,4		52,0	60,97	76,3	78,9	

T (°C)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaBr	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	KI	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
85					60,56		78,7	
90					60,21		78,5	

**Tableau 11: Activité de l'eau de solutions salines saturées**

T (°C)	CoF	LiBr	KOH	LiCl	KCH <sub>3</sub> CO	KF	MgCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0		7,8		11,2			33,7	43,1
5	5,5	7,4	14,3	11,3			33,6	43,1
10	4,9	7,1	12,3	11,3	23,4		33,5	43,1
15	4,3	6,9	10,7	11,3	23,4		33,3	43,2
20	3,8	6,6	9,3	11,3	23,1		33,1	43,2
25	3,4	6,4	8,2	11,3	22,5	30,9	32,8	43,2
30	3,0	6,2	7,4	11,3	21,6	27,3	32,4	43,2
35	2,7	6,0	6,7	11,3		24,6	32,1	
40	2,4	5,8	6,3	11,2		22,7	31,6	42,3
45	2,2	5,7	5,9	11,2		21,5	31,1	
50	2,1	5,5	5,7	11,1		20,8	30,5	45,6
55	2,0	5,4	5,6	11,0		20,6	29,9	
60	2,0	5,3	5,5	11,0		20,8	29,3	45,0
65	2,1	5,3	5,4	10,9		21,2	28,5	
70	2,2	5,2	5,3	10,8		21,7	27,8	
75	2,4	5,2		10,6		22,3	26,9	
80	2,6	5,2		10,5		22,9	26,1	
85		5,2		10,4		23,2	25,1	
90		5,3		10,2		23,3	24,1	
95		5,3					23,1	
100		5,4					21,1	

Cette méthode est très longue : l'équilibre air/produit n'est parfois atteint qu'après plusieurs semaines, elle ne convient donc pas à la détermination des points de l'isotherme correspondants aux valeurs élevées de HR pour des produits biologiques qui subiraient des dégradations dues aux moisissures avant que l'équilibre ne soit atteint. La cinétique peut toutefois être accélérée de manière importante en créant un vide dans les récipients ce qui peut alors étendre le champ d'application de la méthode en réduisant la durée de la mesure (Jannot, 2008).



- (1) Bain thermostatée (2) Solution saline saturée (3) Becher porte produit (4) Porte échantillon (5) fermeture étanche

**Figure 17: Schéma d'une unité du dispositif expérimental**

### **Conclusion**

Dans cette étude bibliographique, nous avons décrit les caractères morphologiques de l'ail, sa répartition géographique à l'échelle internationale et au niveau du Maroc et son importance agro-économique. Ensuite, nous avons rappelé les résultats cités dans la littérature concernant sa composition physico-chimique ainsi que ses propriétés nutraceutiques et les différentes méthodes citées dans la littérature pour la détection de ses composés bioactifs et

nous avons trouvé que la méthode de la spectrophotométrie permet de déterminer la concentration totale des thiosulfates non seulement en allicine. Cette méthode proposée est la mieux adaptée à la détermination des propriétés médicinales de l'ail.

Nous avons également abordé les différents procédés de conservation de cette plante et nous avons signalé que le séchage solaire par convection demeure la technique la plus répandue et la plus utilisée.

Cette étude nous a permis de conclure que l'ail est l'exemple typique d'espèce parfaitement convenable pour la mise en valeur des zones arides et semi-arides du Maroc. Sa culture peut contribuer au développement agricole dans ces zones. Cette plante présente un intérêt nutritionnel intéressant qui permet de la classer parmi les aliments nutraceutiques par excellence.

## **PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE I : CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE ET BIOCHIMIQUE DE L'AIL MAROCAIN**

## **Introduction**

Dans la perspective de traiter et valoriser l'ail marocain, l'évaluation qualitative et quantitative de la composition biochimique demeure une étape d'importance capitale.

Dans cette optique, ce premier chapitre de l'étude expérimentale a pour objectif : la caractérisation morphologique et biochimique de l'ail marocain. Elle est subdivisée en deux sections : matériel et méthodes et résultats et discussion.

La première partie des résultats présente une étude morphologique de l'ail afin de différencier les collections locales. Chaque caractère du bulbe d'ail est discriminatoire et représente un intérêt majeur dans le choix et la sélection du cultivar.

Les deux dernières parties sont consacrées à la détermination de la composition biochimique de l'ail marocain et la quantification des composés phénoliques et organosulfurés de l'ail marocain des cinq régions étudiées.

## **I.1. Matériel et Méthodes**

### **I.1.1. Matériel végétal**

Les bulbes d'ail (*Allium sativum*. L) sont collectés de cinq régions du Maroc reconnues les plus productrices de l'ail : Fès (Ain Cheggag), Meknès (Agouray), Ben Hmed, Tétouan (Bni Hssan) et Marrakech (Ait Ourir) (Figure 18).

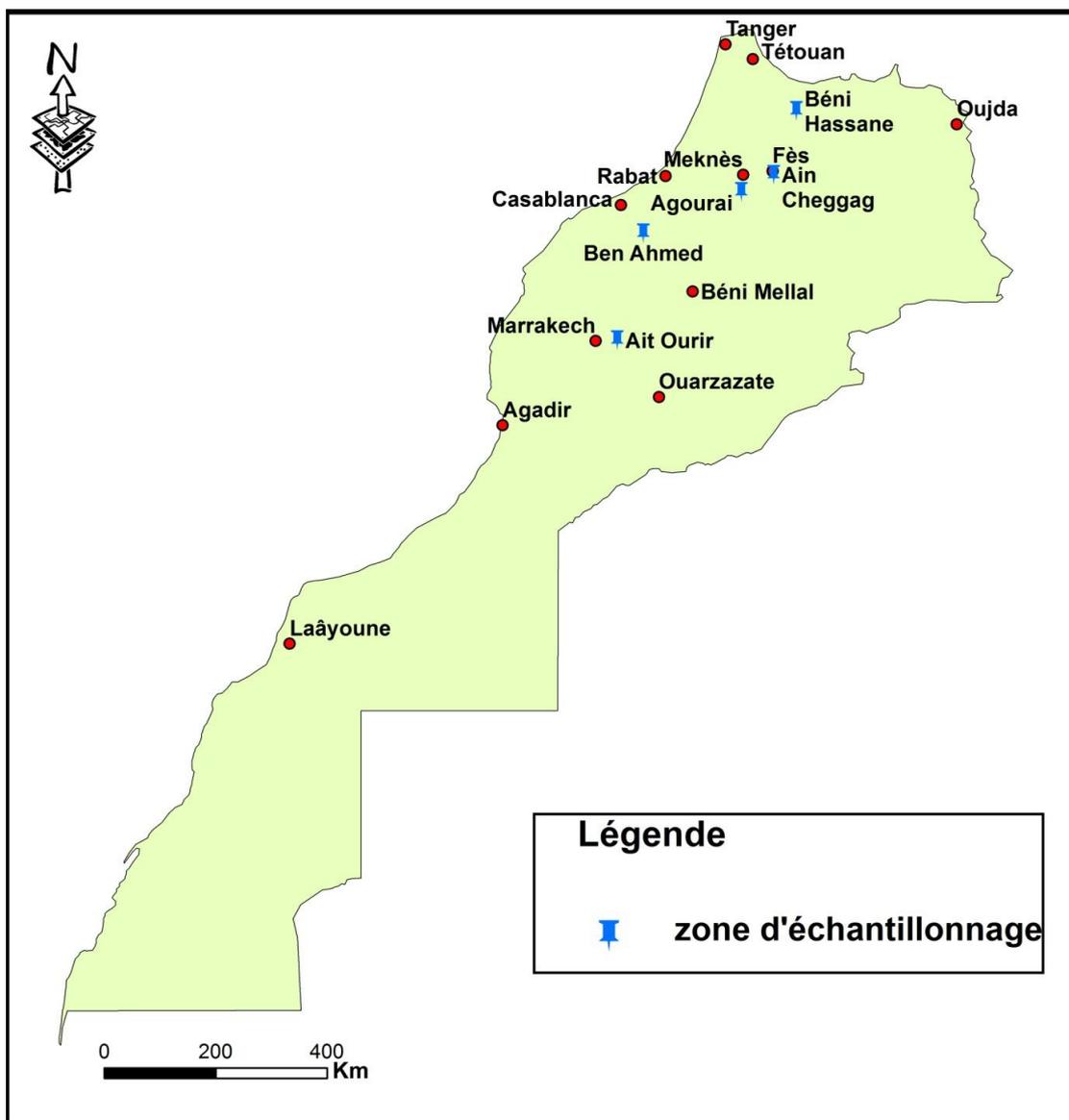


Figure 18: Carte représentant les zones d'échantillonnage de l'ail

### I.1.2. Détermination des caractéristiques morphologiques

Les mesures des caractéristiques de l'ail tel que la longueur, la largeur, l'épaisseur, le nombre de gousses par bulbe, le poids de la gousse ont été effectuées afin de déterminer la forme de la plante dans les différentes régions étudiées.

### I.1.3. Détermination des caractéristiques biochimiques

#### I.1.3.1. Teneur en matière sèche

La matière sèche est déterminée par étuvage des échantillons aux températures de 100°C à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Pour éviter toute reprise

d'humidité, il convient d'opérer dans des vases de tare, placés dans un dessiccateur (Audigie et Dupont, 1982).

La teneur en eau (%) du matériel végétal est donnée par la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = [(P-P1) / M] * 100$$

**P** : masse en g de la prise d'essai avant séchage.

**P1** : masse en g de la prise d'essai après séchage.

**M** : masse du matériel biologique.

A partir de la teneur en eau, on détermine le taux de la matière sèche qui est donné par la formule suivante :

$$\text{Taux de matière sèche (\%)} = 100 - \text{teneur en eau (\%)}$$

### **I.1.3.2. Teneurs en sucres**

#### ***Extraction des sucres totaux solubles***

Les sucres solubles ont été extraits en accord avec la méthode de Babu et *al* (2002). Pour cette extraction, 0,4g d'échantillon (PF) ont été broyés avec 2 ml ( $V_{\text{éthanol}}$ ) d'éthanol 80 % puis centrifugés à 2000 tour pendant 40 min.

Le surnageant a été introduit par la suite dans des tubes eppendorfs et conservés à 4°C jusqu'au moment d'utilisation.

#### ***Dosage des sucres totaux solubles***

Les sucres totaux solubles ont été dosés par la méthode de Dubois et *al* (1956) ; 50  $\mu$ l d'extrait ( $V_{\text{extrait}}$ ) ont été additionné à 0,5 ml de phénol 5% et à 1,5 ml de solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Le mélange a été chauffé au bain marie à 100 °C pendant 5 mn. Après refroidissement dans la glace fondante, la densité optique (DO) est lue à 485 nm.

La gamme étalon est préparée en utilisant une solution mère de glucose 1 mg/mol. Les teneurs sont exprimées en mg/g de matière fraîche. La formule est la suivante :

$$\text{La teneur en sucres} = (DO * V_{\text{éthanol}}) / (a * V_{\text{extrait}} * PF)$$

### **I.1.3.3. Teneur en fibres**

La teneur en fibres totales a été déterminée selon la méthode AOAC 982,29 (Prosky et al. 1992). Elle repose sur la précipitation sélective des fibres par l'addition de différentes concentrations d'éthanol. Pour ce faire, 10 ml d'eau sont ajoutés à 0,5 g de l'échantillon dans un tube Falcon. Après incubation à 100 °C dans un bain marie pendant 10min, la solution est refroidie et 40 ml d'éthanol absolu sont ajoutés.

Le mélange est incubé pendant 30 min à 0°C. Après une première centrifugation à 5000 t/min pendant 10 min, le surnageant est éliminé et le précipité est lavé avec 50 ml d'éthanol à 85%. Le précipité obtenu subit par la suite deux lavages avec 50 ml d'éthanol absolu et centrifugation à 5000 t/min. Le culot récupéré est lavé avec 50 ml d'acétone pour être séché à température ambiante pendant 24 h.

### **I.1.3.4. Protéines brutes**

La teneur en protéines totales a été déterminée par utilisation de la méthode de Kjeldahl. Le contenu protéique s'évalue en multipliant la teneur en azote total par un facteur de conversion généralement égal à 6,25. Ce facteur représente le pourcentage d'azote total dans les protéines qui est évalué à 16% (Pomeranz et Clifton, 1987).

Le dosage de l'azote total se déroule en trois étapes : minéralisation, distillation et titrage (Kjeldahl, 1883).

### **I.1.3.5. Matière grasse**

Le pourcentage de graisses et de cires est déterminé après extractions successives par un mélange azéotrope toluène : éthanol (38 : 62). Les échantillons sont soumis à une extraction en continu pendant 24 heures à l'aide d'un soxhlet. La masse de graisses et de cires extraites est déterminée par pesée après évaporation du solvant.

### **I.1.3.6. Détermination de la teneur en cendres**

#### ***a. Principe***

Le principe consiste en une incinération du matériel biologique au four à moufle, dans un creuset en porcelaine, à une température de 500°C.

L'opération ne sera terminée que lorsque la couleur des résidus deviendra blanche grisâtre, qui se transformera en une couleur blanche après refroidissement (Audigie et Dupont, 1982).

### ***b. Mode opératoire***

Introduire les échantillons déjà séchés dans un four à moufle à 500°C jusqu'à ce que le contenu des creusets prenne une couleur blanc grisâtre

Les résultats sont exprimés selon la formule suivante :

$$Tc(\%) = \frac{B - A}{m} * 100$$

Dont :

Tc : teneur en cendres (%).

A : poids du creuset vide (g).

B : poids du creuset + échantillon après l'incinération.

m : masse de l'échantillon (g).

#### **I.1.3.7. Teneur en minéraux**

Les éléments minéraux étudiés ont été dosés dans le résidu de produit calciné à 500 C° pendant 5 h, avec une prise d'essai de 3g. Le dosage des oligo-éléments étudiés (Ca, Mn, Al, Si, K, Mg, Na, Cr, Cu, Fe, Zn et Se) a été analysé par la Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'argon à Couplage Inductif (ICP-AES). Les échantillons ont été mis en solution dans l'acide chlorhydrique selon le mode opératoire suivant : Après refroidissement, les cendres ont été humectées avec quelques gouttes d'eau. On ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré à la matière minérale, on porte sur une plaque chauffante et on laisse évaporer à sec. On ajoute ensuite 5 ml d'acide chlorhydrique (1N) et on laisse en contact 10 mn, on procède à une filtration et on verse les solutions à analyser dans des fioles jaugées de 50 ml. On ajuste avec l'acide chlorhydrique (1N) jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise par agitation manuelle jusqu'à dissolution totale puis on analyse par l'ICP-AES. L'appareil utilisé est un ICP-AES, équipé d'un nébuliseur ultrasonique Cetac. Les principaux paramètres d'analyse de l'appareil sont :

- Puissance de Rf : 0.7 - 1.5 kilowatt (1.2-1.3 kilowatt pour axial) ;
- Débit du gaz de plasma (Ar) : 10.5- 15 l/min (radiaux), 15 l/min (axiaux) ;
- Débit auxiliaire de gaz (Ar) : 15 l/min (axiaux) ;
- Taille de visionnement : 5-12 mm ;
- Temps de copie et de lecture : 1-5s (maximum 60 s) ;
- Temps de copie : 3 s (maximum 100 s).

### **I.1.3.8. Détermination de la concentration des thiosulfates**

#### ***a. Méthode spectrophotométrique***

##### ***a.1. Principe de la méthode***

C'est une méthode indirecte qui se base sur la réaction de la cystéine avec les thiosulfates formant ainsi S-allylmercaptocystéine. Le résidu de la cystéine réagit à son tour avec le DTNB (5,5'-Dithiobis 2-nitrobenzoic acid) pour avoir comme produit le NTB (2-Nitro-5-thiobenzoate) dont le coefficient de distinction  $\epsilon$  est de 14150 et la longueur d'onde est de 412 nm (Han et *al.*,1995).

La concentration de la cystéine  $C_1$  qui a réagi avec les thiosulfates est déduite comme suit :

$$C_1 = \epsilon * (A_i - A_2)$$

$$C_1 = C_i - C_2$$

Sachant que :

$C_i$  correspond à la concentration de la cystéine initiale calculée dans le tube blanc.

$C_2$  correspond à la concentration de la cystéine en résidu qui a réagi avec le DTNB.

$C_1$  correspond à la concentration de la cystéine qui a réagi avec les thiosulfates.

$A_i$  est l'absorption du NTB dans le tube blanc, étant donné que le tube blanc contient uniquement la cystéine et le DTNB. De ce fait,  $A_i$  est la longueur d'onde du NTB produit de la réaction entre la cystéine et le DTNB.

$A_2$  l'absorption du NTB produit de la réaction du résidu de la cystéine et le DTNB.

En faisant appel à la bibliographie (Han et *al.*, 1995), deux molécules de la cystéine régissent avec une seule molécule d'un composé des thiosulfates.

Par conséquent, nous pourrions déduire la concentration des thiosulfates :

$$C_{TS} = C_{\text{cystéine en résidu}} / 2$$

##### ***a.2. Préparation de l'échantillon***

L'extrait d'ail a été préparé en se référant à la méthode de Lawson & Gardner, 2005. Une quantité de 1 g d'ail a été hachée et homogénéisée avec 30 ml de l'eau distillée en utilisant un mortier. Le mélange a été centrifugé à 6000 tpm pendant 20 mn. Après filtration de l'homogénat, l'extrait aqueux brut de 1 g d'ail/30 ml a été récupéré. Afin d'assurer la

cohérence des résultats, cinq concentrations ont été préparées (0,033 g/ml, 0,0167 g/ml, 0,0083 g/ml, 0,0042 g/ml et 0,0021 g/ml).

### ***a.3. Préparation des solutions***

La cystéine a été fraîchement préparée en la mélangeant dans 1 M de la solution tampon tris pour obtenir une concentration finale de 20 mM de cystéine.

Pour le DTNB, une quantité de DTNB est mélangée avec 50 mM NaOAc pour obtenir une concentration de 2 mM.

### ***a.4. Réaction de la cystéine, des thiosulfates et du DTNB***

Dans un tube à essai, on introduit 0,5 ml d'extrait d'ail et 0,5 ml de la cystéine, on mélange correctement pendant 1 min. Le mélange a été incubé à température ambiante pendant 10 minutes. Nous y ajoutons par la suite 0,5 ml du DTNB.

De même, nous préparons un tube blanc contenant uniquement la cystéine et le DTNB afin de faire une comparaison entre la concentration du NTB trouvé dans le tube blanc et celle du NTB trouvé après la réaction de la cystéine en résidu et le DTNB dans les cinq tubes cités précédemment.

La quantité de 2-nitro-5-thiobenzoate a été déterminée en mesurant l'absorbance du mélange à 412 nm dans une cellule de quartz UV de 1 cm. Le coefficient d'extinction molaire est de 14150 pour l'anion NTB libéré.

## **I.1.3.9. Dosage des composés phénoliques**

### ***a. Extraction des polyphénols***

Les extraits méthanoïques de l'ail ont été obtenus par macération d'un g d'ail frais avec 10 ml de méthanol / eau (80:20) sous agitation magnétique pendant 2h et ils ont été laissés macérés à température ambiante pendant 24 heures. Après filtration, les filtrats ont été concentrés à l'aide d'un rotavapeur à une température de 35°C et une pression de 70 mbar. Les extraits ont été enfin récupérés par 3 ml de méthanol et stocké à 4C° jusqu'à leur analyse.

Le choix du méthanol pour l'extraction des polyphénols a été basé sur les résultats de plusieurs études qui ont montré que le méthanol est le solvant le plus polaire et le plus

efficace pour l'extraction des polyphénols (Bozin et *al.*, 2008 ; Beato et *al.*, 2011 ; Hala, 2011 ; Ifesan et *al.*, 2014 ; Queiroz et *al.*, 2009).

#### ***b. Détermination de la teneur en phénols totaux***

La teneur en phénols totaux est déterminée selon la méthode de Folin Ciocalteu (Bozin et *al.*, 2008). Dans un tube à essai, on introduit 5ml d'eau distillée, 100 µl de l'extrait obtenu et 0,5 ml du réactif de Folin Ciocalteu, on mélange correctement pendant 1 min, on ajoute 2 ml de solution aqueuse de carbonate de sodium à 20%. Le mélange est agité au vortex et conservé à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 90min. On mesure l'absorbance à 760 nm. Le blanc est constitué par le méthanol. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme standard.

#### ***c. Dosage des flavonoïdes totaux***

La teneur en flavonoïdes totaux a été déterminée en utilisant la méthode colorimétrique au trichlorure d'aluminium (Bozin et *al.*, 2008). Une quantité de 1ml de l'extrait a été mélangée avec 1 ml de la solution d'AlCl<sub>3</sub> (2%). Le mélange est agité au vortex et conservé à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 30 min. l'absorbance est mesurée à 430 nm.

Le blanc est constitué par le méthanol. La concentration en composés flavonoïdes totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant la quercétine comme standard.

#### ***d. Dosage des flavonols***

Les flavonols ont été dosés en se référant à la méthode d'Otunola et Afolayan (2013). Dans un tube à essai, on additionne 2 ml d'extrait et 2 ml de la solution de trichlorure d'aluminium, 3 ml de la solution d'acétate de sodium (20%) a été ajoutée à l'ensemble. Le mélange est agité au vortex et conservé à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 2h30 min. L'absorbance est lue à 440 nm. La concentration en composés flavonols est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant la quercétine comme standard.

#### **I.1.3.10. Analyse statistique des données**

Les données ont été analysées avec le programme statistique SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, 10.0.6 pour Windows). Les différences significatives entre les variables ont été établies par analyse de variance à un facteur (ANOVA). La signification du F-test a été estimée à  $P < 0,05$ . Un test à plusieurs échelles de Duncan a été utilisé pour identifier des groupes homogènes et déterminer les différences significatives entre les moyennes des groupes. La corrélation de Pearson a été établie afin de détecter la présence ou l'absence d'une relation linéaire entre les paramètres étudiés.

## I.2. Résultats et discussion

### I.2.1. Caractéristiques morphologiques de l'ail

#### I.2.1.1. Longueur des gousses

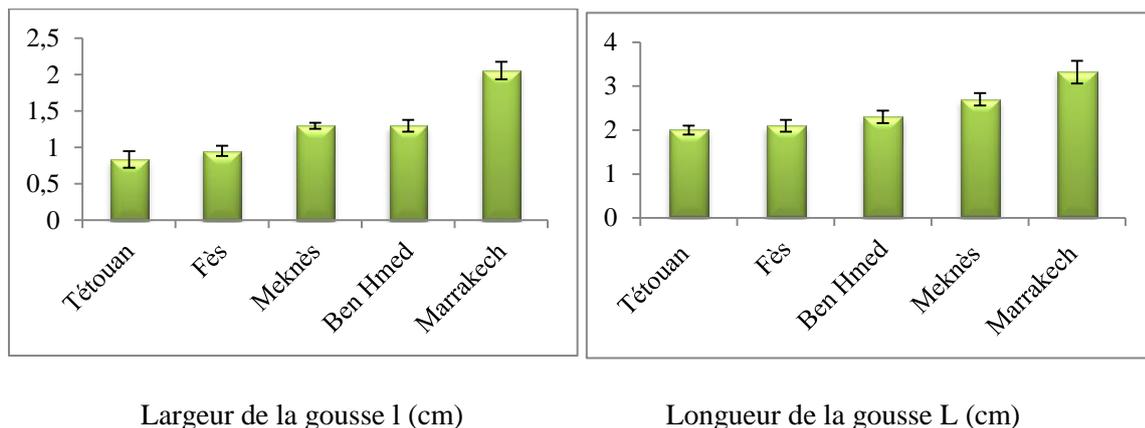
La longueur des gousses, définie par la valeur moyenne de sa longueur, des cinq régions étudiées indique que les valeurs sont globalement proches, elles varient entre 2 et 3,6 cm. De ce fait, les échantillons ont une longueur courte. Cette catégorisation de taille a été faite par référence aux travaux du Bahnasawy (2007) qui a rapporté que selon l'Organisation égyptienne de contrôle des normes d'exportation, il y a lieu de trois classifications :

- Taille longue ( $L > 6$  cm),
- Taille moyenne avec ( $4 \leq L \leq 6$  cm) et
- Taille légèrement courte avec ( $L < 4$  cm).

Les échantillons de la région de Marrakech (Ait Ourir) sont caractérisés par une taille moyenne de 3,32 cm, tandis que ceux de Tétouan (Bni Hssan) ont une taille de 2 cm.

#### I.2.1.2. Largeur des gousses

La largeur des gousses d'ail de tous les échantillons étudiés varie entre 0,83 pour la région Tétouan (Bni Hssan) et 2,05 cm pour celle de Marrakech (Ait Ourir). Cette différenciation est dépendante de la taille du bulbe.



**Figure 19: Caractéristiques agro-morphologique des gousses d'ail des cinq provenances Marocaines**

## **I.2.2. Caractéristiques biochimiques de l'ail**

### **I.2.2.1. Matière sèche**

A partir du tableau 12, les teneurs en matière sèche de l'ail des différentes régions sont plus ou moins voisines les unes des autres. Les valeurs moyennes sont comprises entre 32 % et 41 %. L'analyse ANOVA indique l'existence d'une différence significative entre les provenances (tableau 13). Les échantillons qui proviennent de Meknès (Agouray) et Ben Hmed présentent des teneurs relativement plus élevée égales à 41 g/100g et 38 g/100g respectivement, ceux de Ain Cheggag (Fès) viennent en dernière position avec 32 g/100g. Ces valeurs rejoignent celles de Sharma et Prasad, (2006), qui a travaillé sur l'ail indien tandis qu'elles sont inférieures à celles obtenues par Madamba et *al.*, (1994) pour l'ail californien.

### **I.2.2.2. Protéines**

La teneur en protéines dans l'ail des cinq régions analysées est donnée dans le tableau 12. En générale, les échantillons contiennent des quantités appréciables de protéines (14-17 g/100g MS). Ces valeurs sont semblables aux résultats trouvés par d'autres chercheurs qui ont rapporté des gammes de 14 à 21 g/100g MS (Favier et *al.*, 1995, Souci et *al.*, 1994, Lawson, 1996 et Bonaduce et *al.*, 2006).

Les valeurs en protéines varient significativement ( $P < 0,05$ ) entre les différents échantillons (tableau 13). Les échantillons de Ben Hmed et ceux de Marrakech présentent des teneurs en protéines légèrement élevées des autres régions qui sont de l'ordre de 17 et 16,6 g/100g MS (matière sèche) respectivement. Tandis que les échantillons provenant de la région de Fès (Ain Cheggag) présentent des faibles valeurs en protéines (14 g/100 g MS).

Les teneurs en protéines dans l'ail marocain sont trouvées plus élevées que celles obtenues dans l'ail provenant de la chine (2,8 g/100g), de l'Espagne (3,7) et de la Grèce avec des valeurs entre 4,62 et 7,45 g/100g (Szychowski et *al.*, 2018 ; Casado et *al.*, 2004 ; Spyridon et *al.*, 2018).

### **I.2.2.3. Matière grasse**

Les teneurs en matière grasse des cinq régions de provenance de l'ail présentées dans le tableau 12 sont comprises entre 0,03 et 0,34 g/100g MS. De cette étude, il apparait que les teneurs en matière grasse sont significativement variables d'une région à l'autre ( $P < 0,05$ ). Les échantillons qui proviennent de Meknès (Agouray) et Ben Hmed présentent une teneur

moyenne relativement élevée (0,34 g/100g MS) par rapport aux autres régions. Les échantillons de Marrakech (Ait Ourir) viennent en dernière position avec (0,03 g/100g MS).

De façon générale, la teneur en matière grasse dans les échantillons de chacune des cinq régions était très basse (en-dessous de 1g/100g MS). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans l'ail grec (0,12-0,37 g/100g), et dans l'ail provenant de l'Espagne avec des valeurs entre 0,21 et 0,35 g/100g (Spyridon *et al.*, 2018 et Casado *et al.*, 2004).

Les fruits avec un contenu à haute teneur en matière grasse sont souvent fortement périssables en raison de l'hydrolyse et de l'oxydation de lipide menant à la rancidité (Curtis et Race, 1998). On peut, donc, assumer qu'une basse teneur en graisse à un effet positif sur la durée de conservation de l'ail.

#### **I.2.2.4. Teneurs en sucres totaux**

Selon les résultats de notre étude, les teneurs en sucres totaux varient considérablement d'une région à l'autre et oscillent entre 0,55 et 1 g/100g MS respectivement dans les échantillons des régions de Fès (Ain Cheggag), et de Ben Hmed.

De point de vue comparatif, la teneur en sucre totaux dans l'ail marocain est trouvée similaire à celle obtenue dans l'ail de l'Espagne dont les valeurs sont entre 0,61 et 1,44 g/100g. Tandis qu'elle est généralement inférieure à celle obtenue dans l'ail grec et l'ail italien avec des valeurs entre 1,99 et 3,29 g/100 g et 2,12 et 3,27 g/100g respectivement (Spyridon *et al.*, 2018 et Lisciani *et al.*, 2017).

Selon Rekowska et Skupien (2009), la teneur en sucre peut être affectée par des pratiques culturelles telles que la densité des plantes et le type de couverture végétale.

#### **I.2.2.5. Teneur en fibres**

Les teneurs en fibres de l'ail de cinq provenances sont significativement différentes d'une région à l'autre ( $P < 0,05$ ) et se basculent entre 0,673 g/100g et 2,151 g/100g. L'ail provenant de Marrakech enregistre la plus forte valeur suivi de celui de Tétouan avec une teneur en fibre de l'ordre de 1,693 g/100g tandis que les échantillons provenant de Meknès viennent en dernière position avec une valeur de 0,673 g/100g.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans l'ail provenant de l'Espagne et de l'inde avec des valeurs entre 1,2-2,6 g/100g et 1,2-2,1 g/100g respectivement (Casado *et al.*,

2004 ; Palani et *al.*, 2014). Tandis que l'ail italien a enregistré les valeurs les plus élevées en fibre (9,1-13,1 g/100g) (Lisciani et *al.*, 2017).

**Tableau 12: Composition physicochimique de l'ail des cinq régions de provenance marocaines**

	Matière sèche g/100g	Fibre g/100g	Protéine g/100g	Matière grasse g/100g	Sucre g/100g
Marrakech (Ait Ourir)	33,517 <sup>c</sup> ±0,141	2,151 <sup>a</sup> ±0,365	16,607 <sup>b</sup> ±0,021	0,036 <sup>d</sup> ±0,007	0,639 <sup>b</sup> ±0,083
Tétouan (Bni Hssan)	33,149 <sup>c</sup> ±0,583	1,693 <sup>ab</sup> ±0,871	14,330 <sup>d</sup> ±0,052	0,170 <sup>c</sup> ±0,011	0,560 <sup>d</sup> ±0,333
Meknès (Agouray)	41,357 <sup>a</sup> ±0,083	0,673 <sup>c</sup> ±0,236	15,213 <sup>c</sup> ±0,025	0,344 <sup>a</sup> ±0,038	0,831 <sup>c</sup> ±0,176
Ben Hmed	38,472 <sup>b</sup> ±0,4	1,177 <sup>bc</sup> ±0,222	17,007 <sup>a</sup> ±0,057	0,341 <sup>a</sup> ±0,031	1,063 <sup>a</sup> ±0,054
Fes (Ain Cheggag)	32,997 <sup>c</sup> ±0,084	1,304 <sup>abc</sup> ±0,158	14,07 <sup>e</sup> ±0,210	0,227 <sup>b</sup> ±0,029	0,557 <sup>e</sup> ±0,148
Moyenne nationale	35,898	1,400	15,445	0,224	0,730

-Toutes les valeurs sont des moyennes de déterminations en triple ± déviation standard (SD).

-Les lettres a, b, c et d sont les groupes identifiés par le test de Duncan. Ces lettres sont significativement différentes à (P < 0,05).

Les résultats présentés dans le tableau 13 nous permettent de conclure que les échantillons de l'ail présentent une grande variabilité au niveau de la composition biochimique d'une région à l'autre.

**Tableau 13: Interactions entre les régions concernant les teneurs en composition biochimique**

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
Matière sèche	Inter-groupes	174,205	4	43,551	408,376	0,000
	Intra-groupes	1,066	10	0,107		
	Total	175,271	14			
Fibres	Inter-groupes	3,712	4	0,928	4,538	0,024
	Intra-groupes	2,045	10	0,205		
	Total	5,757	14			
Protéines	Inter-groupes	20,927	4	5,232	513,934	0,000
	Intra-groupes	0,102	10	0,010		
	Total	21,029	14			
Matière grasse	Inter-groupes	0,199	4	0,050	72,508	0,000
	Intra-groupes	0,007	10	0,001		
	Total	0,206	14			

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
Sucres totaux	Inter-groupes	0,564	4	0,141	4,069	0,033
	Intra-groupes	0,347	10	0,035		
	Total	0,911	14			

### I.2.2.6. Corrélation entre les paramètres biochimiques étudiés

Afin d'évaluer la relation entre les différents paramètres étudiés ; nous avons effectué une étude de corrélation. Les résultats sont présentés dans le tableau 14.

Cette matrice montre que des corrélations significatives existent entre les différents paramètres. En effet, des corrélations significatives existent entre les cinq paramètres biochimiques (Tableau 14). Une corrélation positive significative a été trouvée entre la matière sèche et la teneur en matière grasse et en sucres totaux 0,775% et 0,609% respectivement, tandis qu'elle est négativement corrélée avec les fibres brutes (-0,615%). De même, les fibres brutes sont négativement corrélées avec la teneur en matière grasse et en sucres totaux. Toutefois, nous remarquons une corrélation positive entre les protéines et les sucres (0,575 %). Une corrélation positive a été également révélée entre la matière grasse et les sucres totaux.

**Tableau 14: Corrélation entre les paramètres biochimiques de l'ail marocain de cinq régions de provenance**

	Matière sèche	Fibre brutes	Protéines	Matière grasse	Sucres totaux
Matière sèche	1				
Fibres brutes	-0,615*	1			
Protéines	0,347	0,121	1		
Matière grasse	0,775**	-0,737**	-0,008	1	
Sucres totaux	0,609*	-0,502	0,563*	0,575*	1

\*\* La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

\* La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

### I.2.2.7. Composition minérale

Le tableau 15 regroupe les résultats de dosage des minéraux contenus dans l'ail marocain. Les éléments minéraux étudiés sont : Sodium, potassium, calcium, magnésium,

cuivre, zinc, manganèse, Fer, Aluminium, Sélénium et Silicium. D'après les résultats obtenus, il s'est révélé que l'ail est très riches en Potassium pour les cinq régions étudiées et qui a détecté une forte valeur variant de 277,38 à 4522,556 mg/100 g, le Sodium vient en deuxième position avec des valeurs allant de 6,685 jusqu'à 13,292 mg/100 g. Pour le Magnésium et le Calcium, ils sont aussi présents d'une façon significative dans les échantillons des cinq provenances marocaines. En ce qui concerne les autres oligo-éléments (Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se et Si), les résultats obtenus ont indiqué que ces derniers sont présents dans l'ail mais en faible quantités.

La concentration de ces éléments minéraux est intimement liée à plusieurs facteurs environnementaux : le type de sol et sa fertilité et la nature de l'eau d'irrigation.

Nous pouvons déduire à partir des résultats que l'ail marocain est très riche en oligo-éléments et présente une source importante en ces derniers.

**Tableau 15 : Composition minérale d'ail (exprimée en mg par 100 g MS) dans cinq régions de provenance Marocaines**

	Concentration (mg/100g)				
	Fès (Ain Cheggag)	Marrakech	Meknès (Agouray)	Ben Hmed	Tétouan (Bni Hssan)
<b>Al</b>	0,12	0,269	0,283	0,233	0,501
<b>K</b>	277,38	388,159	369,856	823,318	4522,556
<b>Ca</b>	6,49	9,562	6,214	7,438	8,660
<b>Cr</b>	0,06	0,224	0,024	0,325	0,138
<b>Mn</b>	0,10	0,143	0,100	0,158	0,089
<b>Fe</b>	0,62	1,434	0,529	1,982	0,942
<b>Cu</b>	0,07	0,093	0,082	0,112	0,078
<b>Zn</b>	0,32	0,450	0,465	0,489	0,504
<b>Se</b>	0,04	0,062	0,032	0,037	0,000
<b>Na</b>	9,61	8,932	6,685	12,753	13,292
<b>Mg</b>	9,65	10,512	8,342	10,995	10,322
<b>Si</b>	0,37	0,580	1,435	0,473	0,582

### **I.2.2.8. Teneur en Thiosulfates dans les extraits de l'ail**

La concentration des thiosulfates présents dans les extraits aqueux d'ail est déterminée en utilisant la méthode spectrophotométrique indirecte de Han et *al.* (1995). Cette méthode est basée sur le fait qu'une molécule de thiosulfate réagit avec deux molécules de cystéine pour former deux molécules de S-alcényle ou S-alkylmercaptocystéine. Le résidu de la cystéine restant réagit à son tour avec le DTNB (5,5'-Dithiobis 2-nitrobenzoic acid) pour avoir comme produit le NTB (2-nitro-5-thiobenzoïque) dont le coefficient de distinction  $\epsilon$  et la longueur d'onde sont connus. Connaissant la concentration du NTB, nous pourrions calculer par la suite la concentration des thiosulfates totaux présents dans l'extrait d'ail.

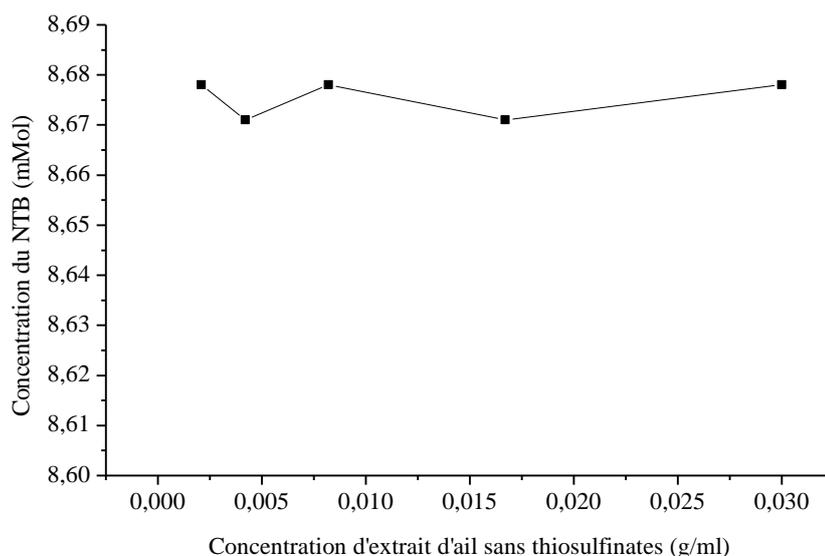
Avant de procéder au dosage des thiosulfates par la méthode décrite ci-dessus, nous avons effectué des essais pour s'assurer de la fiabilité et de la performance de la méthode.

Pour examiner la présence de groupes sulfhydryle dans l'extrait d'ail qui peuvent réagir avec la solution de DTNB et interférer avec notre essai, l'extrait d'ail a été ajouté à la solution de DTNB (en l'absence de cystéine). Il a été remarqué qu'il n'y avait pas d'augmentation de l'absorbance de l'échantillon à 412 nm, ce qui prouve qu'aucun NTB n'est formé, les groupes sulfhydryle ne sont pas donc présents dans l'extrait d'ail.

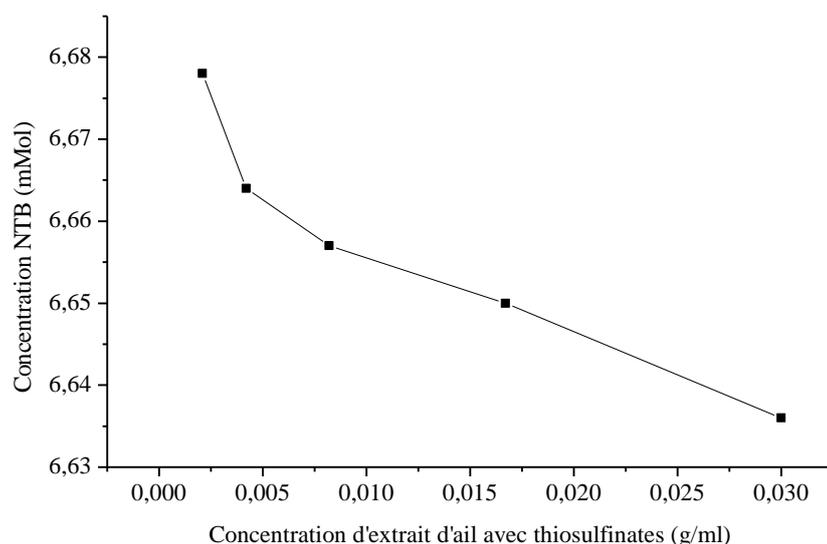
Dans l'objectif de montrer que la cystéine réagit de manière significative avec les thiosulfates, nous avons procédé à la préparation d'un extrait d'ail (1g/30ml) sans thiosulfates par extraction de l'ail avec 20 mM de HCL, selon la littérature, ce dernier est un inhibiteur puissant de l'enzyme allinase (Lawson et *al.*, 1992). Nous avons préparé ainsi cinq dilutions. Dans chaque tube à essai on introduit l'extrait d'ail préparé et la solution de la cystéine, nous y ajoutons par la suite le DTNB. Nous avons observé que l'absorbance du NTB lue à 412 nm est généralement la même dans tous les tubes contenant chacun une concentration d'extrait d'ail. L'absorbance lue à 412 nm semble aussi similaire dans le tube blanc contenant uniquement la cystéine et le DTNB. De même, nous avons fait la comparaison avec un tube comprenant l'extrait d'ail ordinaire (contenant les thiosulfates), la cystéine et le DTNB, l'absorbance lue à 412 nm est totalement différente de celle précédemment trouvée.

La concentration du NTB formé est similaire dans tous les tubes contenant chacun une concentration d'extrait d'ail ( $8,678 \pm 0.007$  mM), ce qui traduit que le NTB formé est le produit de la réaction de la cystéine avec le DTNB. Pour le tube contenant l'extrait d'ail avec

les thiosulfates, la concentration du NTB est inférieure à celle trouvée dans les tubes contenant l'extrait d'ail sans thiosulfates (6,67 mM) et plus on augmente la concentration d'extrait d'ail plus la concentration du NTB diminue. Nous pouvons déduire de ce fait que la présence des thiosulfates est un facteur limitant de la formation du NTB. Ceci indique que dans les extraits d'ail, les thiosulfates sont les seuls composés qui réagissent de manière significative avec la cystéine.

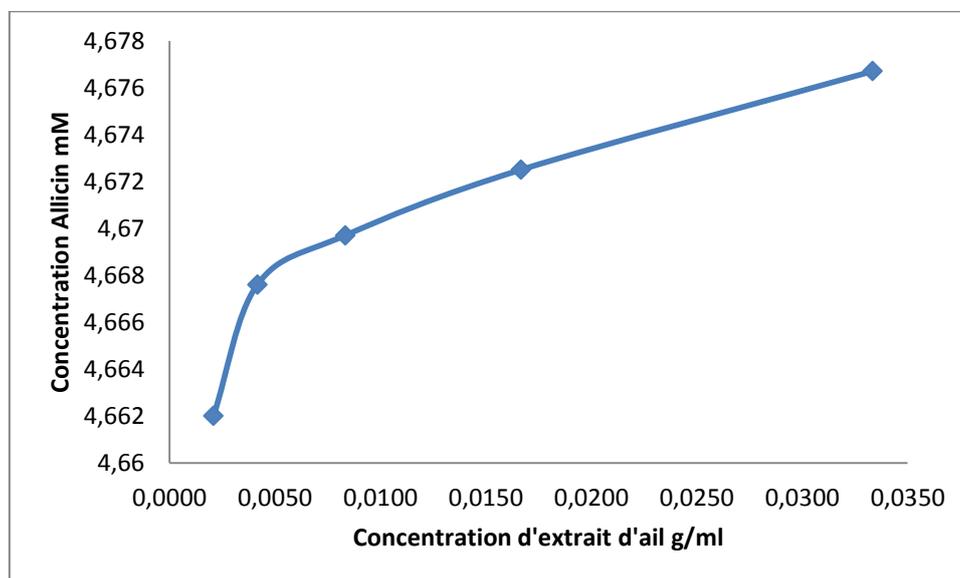


**Figure 20: Concentration du NTB formé dans les tubes contenant l'extrait d'ail sans thiosulfates**



**Figure 21: Concentration du NTB formé dans les tubes contenant l'extrait d'ail avec thiosulfates**

En appliquant la méthode précitée, il a été observé que la concentration de l'allicine s'accroît considérablement avec l'augmentation de la concentration d'extrait d'ail (figure 22). Une équation en ligne droite avec  $R^2=0,84$  a été obtenue :  $y = 0,3952x + 4,6646$ .



**Figure 22: Concentration de l'allicine en fonction de la concentration d'extrait de l'ail**

De point de vue quantitatif, pour chaque mole de L-cystéine n'ayant pas réagi restant, une mole de NTB est formée par réaction avec le DTNB. La concentration de NTB formé est déterminée par lecture de l'absorbance à 412 nm avec un coefficient de distinction de 14150 pour l'anion NTB (Han et *al.*, 1995) Lorsque la quantité de NTB présente est connue, la quantité de l'allicine pourra être alors calculée. Cette méthode quantifie la teneur des thiosulfates totaux présents dans l'extrait d'ail, un facteur de 0,7 est utilisé pour obtenir la quantité d'allicine présente, en se référant sur la base que l'allicine représente 60 à 80% des thiosulfates contenus dans l'extrait d'ail (Lawson, 1991).

Les essais effectués sur des échantillons frais provenant de cinq régions du Maroc (tableau 16), nous permettent de conclure que l'ail marocain contient des concentrations en thiosulfates qui varient entre 6,539 et 6,751 mM. L'analyse ANOVA (tableau 17) montre l'existence d'une variabilité de la teneur en thiosulfates d'une région l'autre. Les deux provenances de Tétouan et de Fès enregistrent les valeurs les plus élevées en composés soufrés suivis de celui de Ben Hmed, alors que les faibles valeurs ont été marquées dans les deux provenances de Meknès et de Marrakech. La teneur en thiosulfates dans les gousses

d'ail dépend des conditions de culture des plantes : insolation, température, humidité du sol et dépend également des conditions de stockage des bulbes d'ail (Ichikawa et *al.*, 2006).

D'après les résultats, les teneurs en thiosulfates dans l'ail provenant de cinq régions marocaines se révèlent inférieures à celles trouvées dans l'ail iranien (7,831 mM) tandis qu'elles sont supérieures à celles obtenues dans l'ail provenant de la chine (3,1 et 3,6 mM) (Sariri et *al.*, 2002, Olech et Zaborska, 2012). Alors qu'elles semblent similaires à celles obtenues dans l'ail Malaysien (Mansor et *al.*, 2016).

**Tableau 16: Concentration de l'allicine présente dans les échantillons provenant de cinq régions du Maroc**

Région	Fès	Meknès	Marrakech	Ben Hmed	Tétouan
<b>Concentration des thiosulfates (mM)</b>	6,681 <sup>b</sup> ±0,023	6,539 <sup>d</sup> ±0,027	6,554 <sup>d</sup> ±0,024	6,622 <sup>c</sup> ±0,019	6,751 <sup>a</sup> ±0,018

\* Calculé par la différence.

-Toutes les valeurs sont des moyennes de déterminations en triple ± déviation standard (SD).

-Les moyennes dans les colonnes avec des lettres différentes sont significativement différentes (P <0,05).

**Tableau 17: Interaction entre les régions concernant la teneur en thiosulfates**

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
Thiosulfates	Inter-groupes	0,095	4	0,024	51,988	0,000
	Intra-groupes	0,005	10	0		
	Total	0,099	14			

### I.2.2.9. Teneur en phénols totaux des extraits de l'ail

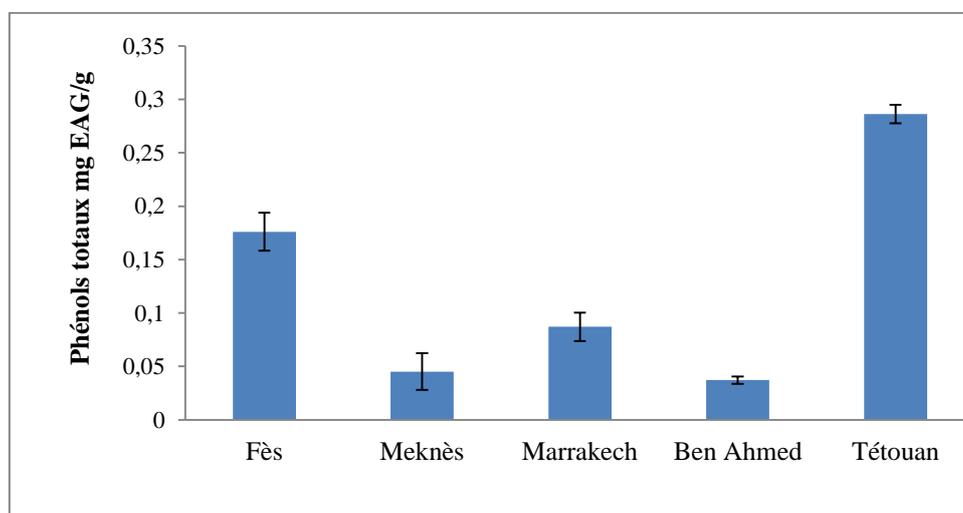
Les résultats de la concentration des composés phénoliques totaux sont présentés dans la figure 23. L'analyse ANOVA (tableau 18) montre qu'ils varient considérablement d'une région à l'autre et se situent entre 0,037 et 0,286 mg/g MS. L'ail de Tétouan (Bni Hssan) enregistre la plus grande valeur du composé phénolique total (0,286 mg/g MS) suivi de celui de Fès (Ain Cheggag) avec une concentration de 0,176 mg/g MS et de celui de Marrakech (Ait Ourir) avec 0,087 mg/g MS. Alors que pour Meknès (Agouray) et Ben Hmed, la concentration des phénols totaux est de l'ordre de 0,045 et 0,037 mg/g MS respectivement. Du point de vue comparatif, les valeurs trouvées dans cette analyse sont généralement inférieures à celles rapportées par Hilaire et *al.*, 2013 et Bozin et *al.*, 2008 avec des valeurs moyennes de 13,4 mg/g MS et 0,98 mg/g MS respectivement. Alors que pour les valeurs

obtenues dans l'ail de Tétouan et de Fès, elles se révèlent légèrement supérieures à celles rapportées par Hala, 2011 et Gulfraz. *et al.*, 2014 qui ont enregistré des valeurs moyennes de 0,125 mg/g MS et 0,152 mg/g MS respectivement, et de façon générale, toutes les valeurs obtenues dans cette analyse se révèlent supérieures à celles trouvées par Queiroz *et al.*, 2009 (6,99 -8,32 µg/mg).

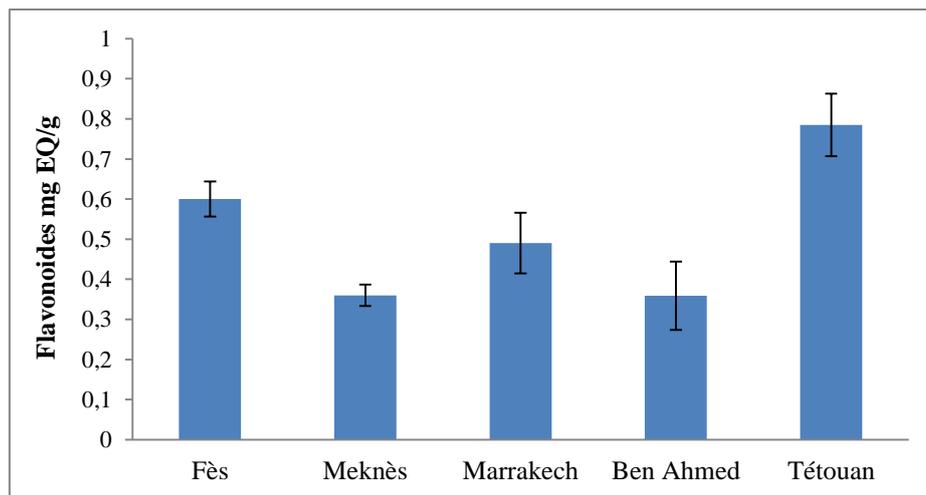
La concentration des flavonoïdes varie de 0,360 mg/g MS à 0,785 mg/g MS (figure 24). L'ail provenant de Fès et de Tétouan enregistrent également les valeurs les plus élevées qui sont de l'ordre de 0,6 mg/g MS et 0,750 mg/g MS, suivis de Marrakech avec 0,49 mg/g MS. Alors que la faible valeur qui est de l'ordre de 0,36 mg/g MS, a été marquée dans les deux provenances de Meknès et Ben Hmed. Les concentrations des flavonoïdes sont marquées plus élevées que celles des phénols totaux dans toutes les régions étudiées. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés dans la littérature (Kima *et al.*, 2013, Bozin *et al.*, 2008, et Gulfraz. *et al.*, 2014).

Quant aux flavonols, nous remarquons que les concentrations sont significativement plus élevées par rapport à celles des phénols totaux et des flavonoïdes. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Otunola et Afolayan (2013) (figure 25).

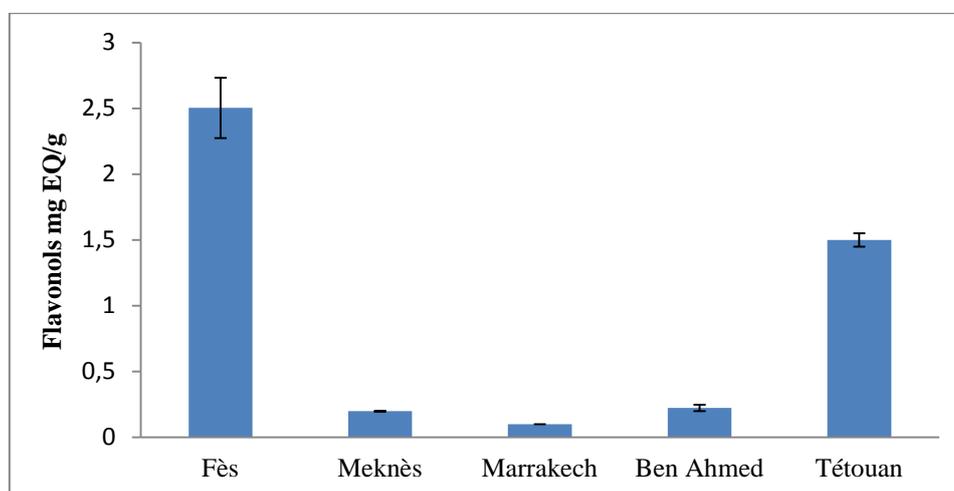
Généralement, les échantillons d'ail provenant de Tétouan et de Fès enregistrent les valeurs les plus élevées en composés phénoliques. Cette différence significative entre les résultats peut être due à des différences des conditions environnementales (climat, localisation du site de culture, température, fertilité, maladies et exposition aux ravageurs), les conditions de plantation, la récolte, la méthode d'irrigation, le type de sol et les conditions de stockage des échantillons.



**Figure 23: Teneur en phénols totaux de l'ail de cinq régions de provenance**



**Figure 24: Teneur en flavonoïdes de l'ail de cinq régions de provenance**



**Figure 25: Teneur en flavonols de l'ail de cinq régions de provenance**

**Tableau 18: Interaction entre les régions concernant les teneurs en composés phénoliques et en thiosulfates.**

		Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	Sig.
Phénols totaux	Inter-groupes	0,163	4	0,041	42,101	0,000
	Intra-groupes	0,01	10	0,001		
	Total	0,173	14			
Flavonoïdes	Inter-groupes	0,577	4	0,144	33,284	0,000
	Intra-groupes	0,043	10	0,004		
	Total	0,62	14			
Flavonols	Inter-groupes	13,564	4	3,391	303,491	0,000
	Intra-groupes	0,112	10	0,011		
	Total	13,676	14			

### I.2.3. Comparaison de l'ail marocain avec autres pays de provenance

Afin de situer l'ail marocain par rapport aux autres pays de provenance, nous avons effectué une comparaison de ses paramètres biochimiques ainsi que ses constituants bioactifs avec ceux d'autres pays connus les plus producteurs de l'ail. Ceci en se basant sur les données issues de la littérature (Cardelle-Cobas *et al.*, 2005 ; Spyridon *et al.*, 2018 ; Algadi *et al.*, 2014 ; Pardo *et al.*, 2007 ; Naher *et al.*, 2014 ; Martin-Lagos *et al.*, 1994 ; Szychowski *et al.*, 2018 ; Limphapayom *et al.*, 2014 ; Januškevičius *et al.* 2012 ; Abdul Ghani, 2010).

**Tableau 19: Comparaison de la composition biochimique de l'ail marocain avec celle d'autre pays de provenance.**

Provenance	Composition biochimique g/100g					Composés phénoliques mg/g	Composés soufrés mM
	Matière sèche	Fibres brutes	Protéines	Sucres totaux	Matière grasse		
Maroc (Moyenne des cinq provenances)	35,90	1,40	15,45	0,73	0,22	0,126	6,671
Espagne	33,78-40,7	1,7-2,3	15,13-20,27	0,61-1,44	0,21-0,35	0,0041-0,0073	4,088-5,297
Chine	33,94-38,86	1,28- 1,91	13,73-13,93	2,56-3,45	0,3-0,32	0,016	4,3-3,6

Les résultats présentés dans le tableau 19 montrent que la composition biochimique dans l'ail marocain est similaire à celle dans l'ail provenant de l'Espagne et de la Chine. Cependant, les composés phénoliques et soufrés dans l'ail marocain sont significativement plus élevés que ceux de l'Espagne et de la Chine. Nous pouvons conclure de ce fait que l'ail marocain est de bonne qualité et présente ainsi un intérêt nutritionnel intéressant par rapport aux autres pays connus par leur haute production en ail.

### Conclusion

Cette deuxième partie du travail avait pour objectif : la caractérisation morphologique et la détermination de la composition biochimique de l'ail recueilli au niveau de cinq régions de provenance représentatives du Maroc.

Les mesures de la longueur, et la largeur des gousses nous a permis d'avoir des informations sur la forme de l'ail des différentes régions. La longueur moyenne des gousses des cinq régions étudiées indique que les valeurs sont globalement proches, elles varient entre 2 et 3,32 cm. Pour la largeur, elle varie entre 0,83 et 2 cm.

La composition biochimique de l'ail montre une variabilité importante d'une région à l'autre. Cette différence significative entre les résultats peut être due à des différences des conditions environnementales (climat, localisation du site de culture, température, fertilité, maladies et exposition aux ravageurs), les conditions de plantation, la récolte, la méthode d'irrigation, le type de sol et les conditions de stockage des échantillons.

Les teneurs en matière sèche de l'ail des différentes régions sont plus ou moins voisines les unes des autres. Les valeurs moyennes sont comprises entre 32 % et 41 %. Les échantillons qui proviennent de Meknès (Agouray) et Ben Hmed présentent des teneurs relativement plus élevée égales à 41 g/100g et 38 g/100g respectivement.

Pour les protéines, les échantillons contiennent des quantités appréciables de protéines (14 - 17 g/100g MS). Les échantillons de Ben Hmed et ceux de Marrakech présentent des teneurs en protéines légèrement plus élevées par rapport aux autres régions qui sont de l'ordre de 17 et 16,6 g/100g MS respectivement.

La teneur en matière grasse dans les échantillons de chacune des cinq régions était très basse (en-dessous de 1g/100g MS). Les teneurs en fibres de l'ail de cinq provenances varient entre 0,673 g/100g et 2,151 g/100g. L'ail de Marrakech enregistre la plus forte valeur suivi de celui de Tétouan avec une teneur en fibre de l'ordre de 1,693 g/100g tandis que la plus basse valeur est enregistrée dans l'ail de Meknès.

Au niveau du profil minéral, l'ail est riche en éléments minéraux et présente une source importante en ces derniers. Le potassium occupe une place privilégiée : du fait de sa relative abondance variant de 277,38 à 4522,556 mg/100 g.

Les résultats de la concentration des composés phénoliques totaux montrent qu'ils varient considérablement d'une région à l'autre et se situent entre 0,037 et 0,286 mg/g MS. La plus forte valeur est enregistrée au niveau de l'ail de Tétouan (Bni Hssan), l'ail de Fès (Ain Chegag) vient en deuxième position avec une concentration de 0,176 mg/g MS.

Pour les flavonoïdes, la concentration varie de 0,360 mg/g à 0,785 mg/g MS. Les valeurs les plus élevées sont obtenues au niveau des deux provenances de Fès et de Tétouan (0,6 mg/g et 0,750 mg/g MS). Les teneurs en flavonols sont trouvées supérieures à celles des phénols totaux et des flavonoïdes ; ce résultat est similaire à celui rapporté dans la littérature.

Généralement, les échantillons de Tétouan et de Fès enregistrent les valeurs les plus élevées en composés phénoliques.

La quantification des thiosulfates dans les extraits aqueux d'ail des cinq régions de provenance, nous a permis de conclure que l'ail marocain contient des concentrations en thiosulfates qui varient entre 6,539 et 6,751 mmol/l. Les deux provenances de Tétouan et de Fès enregistrent également les valeurs les plus élevées en composés soufrés.

L'ail constitue une source en composés phénoliques et en composés soufrés vu sa richesse en alliline. A l'égard de ces propriétés, la troisième partie de notre travail nous permet d'étudier la qualité nutraceutique de l'ail provenant de différentes régions du Maroc.

## **CHAPITRE II : EVALUATION DE LA QUALITE NUTRACEUTIQUE DE L'AIL MAROCAIN**

## **Introduction**

L'ail est utilisé depuis plusieurs centaines d'années pour traiter divers problèmes de santé. Il possède des applications traditionnelles alimentaires et médicinales (Ross et *al.*, 2001) Durant plusieurs siècles, l'ail était un principal régime alimentaire, un condiment mais aussi un médicament. Il est utilisé traditionnellement pour ses propriétés antimicrobiennes et pour le traitement de certaines infections. L'ail est considéré en tant qu'un antibiotique très efficace, il inhibe la croissance de certaines mycobactéries (Naganawa et *al.*, 1996).

L'emploi abusif des fongicides chimiques en agriculture a, non seulement engendré la pollution de l'environnement par l'accumulation de résidus chimiques, la contamination des sols et des eaux souterraines, mais aussi l'apparition de souches plus résistantes de ces agents phytopathogènes. De ce fait, les biomolécules naturelles s'imposent de plus en plus comme un outil efficace et respectueux de l'environnement pour la lutte contre ces champignons. Plusieurs études ont prouvé que les extraits de plantes connues pour leur pouvoir antifongique ont une efficacité dans le traitement de quelques agents phytopathogènes telluriques (Mazzola et *al.*, 2001 ; Smolinska et *al.*, 2003). L'oignon et l'ail sont parmi les cultures qui peuvent se conserver longtemps après séchage. Actuellement, la famille des Alliées englobe 700 espèces dont chacune diffère par son apparence, sa couleur et son goût tout en ayant une composition biochimique, phytochimique et nutraceutique commune. Les Alliées possèdent une activité antioxydante, antibactérienne et antifongique liée notamment aux composés phénoliques et organo-sulfurés. Ces derniers sont utilisés pour la fabrication de plusieurs produits médicaux. L'ail contient environ trois fois plus de composés sulfurés que l'oignon (Colak, 2004). De ce fait, des qualités antimicrobiennes, antioxydants, anti-inflammatoires, anti tumorales et de prévention du cancer lui ont été reconnues.

Le présent chapitre se consacre à l'étude des propriétés nutraceutiques et thérapeutiques de l'ail provenant de cinq régions marocaines : Fès (Ain Cheggag), Marrakech (Ait Ourir), Tétouan (Bni Hssan), Bni Hmed et Meknès (Agouray).

## **II.1. Matériel et méthodes**

### **II.1.1. Evaluation de l'activité antioxydante**

#### **II.1.1.1. Test de piégeage du radical libre DPPH**

L'activité antioxydante est basée sur la réduction de l'absorbance à 517 nm lorsqu'un radical libre stable de 2,2-diphényl-picrylhydrazyl (DPPH.) est réduit. La méthode utilisée

est celle décrite par Otunola et Afolayan, (2013), 0,5 ml de chaque solution méthanolique des extraits à différentes concentrations sont ajoutés à 2,5 ml de la solution méthanolique du DPPH. La lecture de l'absorbance est faite pour chaque concentration à 517 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité et à température ambiante. Les résultats ont été exprimés en pourcentage d'inhibition (I%).

$$I\% = [(Abs\ contrôle - Abs\ test) / Abs\ contrôle] \times 100$$

La concentration d'extrait réduisant 50% de DPPH initial (EC50) a été déterminée graphiquement par la régression linéaire à partir de la courbe.

#### **II.1.1.2. Test d'ABTS**

La méthode rapportée par Otunola et Afolayan, (2013) a été utilisée. Elle est basée sur la décoloration d'un cation radicalaire stable, ABTS•+ (2,2'-azynobis-[3-ethylbenzothiazoline-6- sulfonicacid]) en ABTS en présence de composés anti radicalaires à 734 nm du fait que le cation radicalaire chromophore ABTS•+ de couleur bleu-vert directement produit par la réaction entre l'ABTS et le persulfate de potassium a une absorption maximale à cette grandeur.

##### **a. Préparation de la solution de ABTS•+**

Une solution de persulfate de potassium à 2,5 mM est ajoutée à une solution de 7 Mm d'ABTS dans l'eau pour obtenir une concentration finale de 3,5 mM. Le mélange est agité pendant 16 h à l'obscurité et à température ambiante pour former le radical cation ABTS. Le mélange a été ensuite dilué dans l'éthanol jusqu'à obtention d'une absorbance de  $0,70 \pm 0,02$  à 730 nm. 1 ml de la solution ABTS•+ (immédiatement utilisé après préparation) a été ajouté à 100 µl de l'extrait méthanolique. Le mélange est ainsi conservé à l'obscurité pendant 7 minutes et les absorbances sont lues à 734 nm au spectrophotomètre. Les résultats ont été exprimés en pourcentage d'inhibition (I%).

$$I\% = [(Abs\ contrôle - Abs\ test) / Abs\ contrôle] \times 100$$

La concentration d'extrait réduisant 50% de DPPH initial (EC50) a été déterminée graphiquement par la régression linéaire à partir de la courbe.

#### **II.1.2. Evaluation de l'activité antibactérienne**

Trois souches bactériennes ont été retenues comme souches cibles pour déterminer l'activité inhibitrice potentielle des extraits aqueux d'ail *Escherichia coli* (ATCC 25922),

*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) et *klebsiella pneumoniae* (ATCC 13883) ont été utilisées dans l'étude. Les trois souches sont issues du laboratoire des bioprocédés et bio-interfaces, Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

**Tableau 20: Caractéristiques et conditions de culture des trois souches bactériennes**

Souche	Code	Gram	Milieu de culture	Température
<i>Escherichia coli</i>	ATCC 25922	+	Gélose nutritif	37C°
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 25923	+	Gélose nutritif	37C°
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	ATCC 13883	-	Gélose nutritif	37C°

L'inoculum a été préparé par la croissance de la culture bactérienne pure dans un bouillon nutritif pendant une nuit à 37 ° C.

**a. Préparation de l'extrait aqueux de l'ail**

Les extraits aqueux ont été obtenus à partir des bulbes d'ail (*Allium sativum*. L) frais provenant de cinq régions du Maroc : Fès (Ain Cheggag), Marrakech (Ait Ourir), Tétouan (Bni Hssan), Bni Hmed et Meknès (Agouray). Les gousses sont séparées et pelées. Une quantité de 100 grammes a été lavée avec de l'eau distillée stérile et par la suite par le méthanol (95%). Les gousses rincées sont ensuite hachées et homogénéisées avec 100 ml de l'eau distillée stérile dans un mortier stérile. Le mélange a été centrifugé à 6000 tpm pendant 20 minutes. Après filtration de l'homogénat, l'extrait aqueux brut de 1 g d'ail / ml (100%) a été récupéré dans un flacon stérile et stocké à 4 C° jusqu'à utilisation (Iwalokun et al., 2004 et Bokaeian et Bameri, 2013).

**b. Activité antibactérienne en utilisant le test de diffusion par puits**

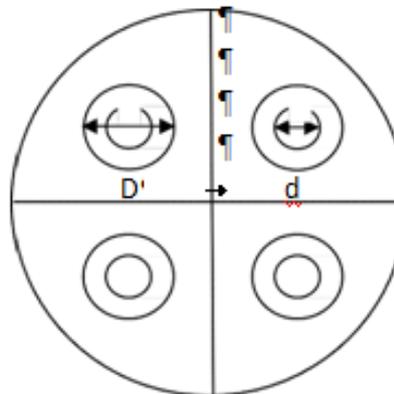
L'activité inhibitrice des extraits aqueux d'ail a été testée par la méthode de diffusion par puits en déterminant le diamètre d'inhibition de la souche test autour du dépôt. Un volume de 100µl d'extrait aqueux ou des dilutions est déposé dans quatre puits (diamètre 5mm) effectués par pipettes-pasteurs stériles (Figures 26).

Les suspensions bactériennes ( $10^6$  UFC / ml) sont étalées de manière aseptique sur la surface de plaques d'agar nutritif et laissées pour 5 à 15 minutes à température ambiante. Les dilutions de l'extrait d'ail ont été de 100%, 75%, 50% et 25%.

Les boîtes de pétries ont été laissées à incuber à  $37^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Les diamètres de la zone d'inhibition ont été mesurés en millimètres (figures 27, 28).

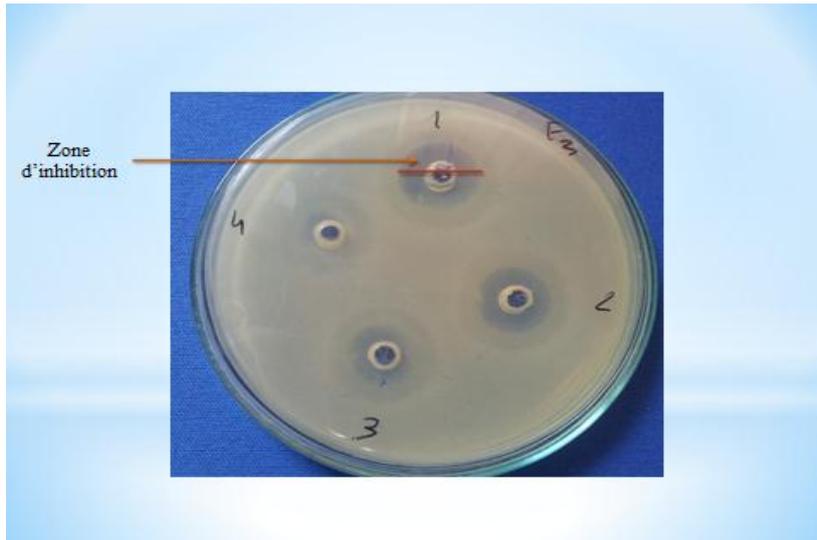


**Figure 26: test de diffusion par puits**



**Figure 27: Représentation schématique des dépôts en puits**

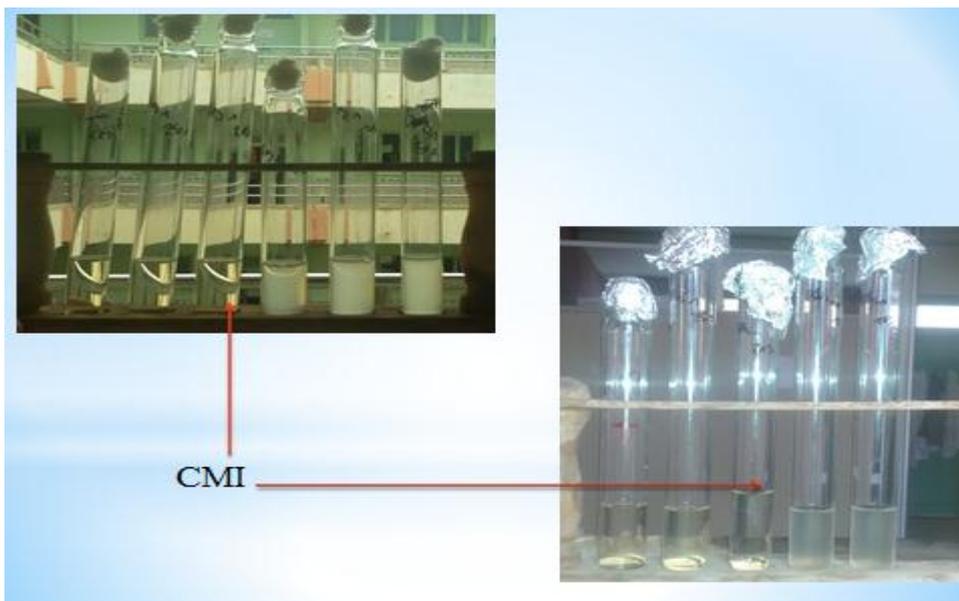
sur la gélose et détermination du diamètre (mm) de la zone d'inhibition des extraits (D-d), D : Diamètre total de zone d'inhibition, d : diamètre du puits, D-d : diamètre de la zone d'inhibition.



**Figure 28: Zone d'inhibition des bactéries**

**c. Concentration Minimale Inhibitrice (CMI)**

La concentration minimale inhibitrice (CMI) correspond à la concentration en inhibiteur pour laquelle la croissance de la souche n'est pas visible. Pour la détermination de la CMI des extraits aqueux d'ail, des dilutions en série ont été faites de 25%, 20%, 15%, 10%, 8%, 5% et 3%. Chaque 1 ml d'extrait dilué est ajouté à 5 ml du bouillon inoculé avec 50 µl de cultures pré frais (inoculum,  $\sim 10^6$  UFC/ml). Les tubes ont été agités par vortex et incubés à 37°C pendant une nuit. La dilution la plus élevée pour laquelle il n'y avait pas de croissance de bactéries a été retenue comme la CMI.



**Figure 29: la CMI bactérienne**

### **II.1.3. Evaluation de l'activité antifongique**

La présente étude a pour but de tester l'activité fongicide in vitro de l'extrait aqueux et de l'huile essentielle d'ail pour lutter contre les champignons phytopathogènes : *Fusarium Oxysporum* et *Verticilium dahliae*.

L'extraction de l'huile essentielle (HE) a été réalisée par la méthode d'hydrodistillation. Les huiles essentielles ainsi récupérées sont solubilisées dans le DMSO pour avoir cinq concentrations : 0,125 ; 0,25 ; 0,5% et 1%.

#### ***a. Préparation de l'extrait aqueux de l'ail***

Les extraits aqueux ont été obtenus à partir des bulbes d'ail frais provenant de cinq régions du Maroc : Fès (Ain Cheggag), Marrakech (Ait Ourir), Tétouan (Bni Hssan), Bni Hmed et Meknès (Agouray). Les gousses sont séparées et pelées. Une quantité de 100 grammes a été lavée avec de l'eau distillée stérile et par la suite par le méthanol (95%). Les gousses rincées sont ensuite hachées et homogénéisées avec 100 ml de l'eau distillée stérile dans un mortier stérile. Le mélange a été centrifugé à 6000 tpm pendant 20 minutes. Après filtration de l'homogénat, l'extrait aqueux brut de 1 g d'ail / ml (100%) a été récupéré dans un flacon stérile et stocké à 4 C° jusqu'à utilisation.

Les extraits aqueux sont ensuite soumis à des dilutions pour obtenir les concentrations suivantes : 100%, 75%, 50% et 25 %.

#### ***b. Préparation des suspensions et pré-culture des souches fongiques***

##### ***Les souches utilisées***

Les champignons utilisés sont : *Fusarium Oxysporum* et *Verticilium dahliae* issus du laboratoire des bioprocédés et bio-interfaces, Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

##### ***Préparations des suspensions***

Le milieu de culture utilisé est le milieu PDA (potatoes dextrose d'agar). Les champignons sont cultivés pendant 7 jours dans des boîtes de Pétrie à une température de 25°C avant le test.

### ***c. Méthode de diffusion sur disque***

La méthode de diffusion des disques appliquée est celle décrite par (Mayachiew et Devahastin, 2008). Cette méthode repose sur le pouvoir migratoire des extraits sur un milieu solide à l'intérieur d'une boîte de Pétri. Elle nous permet de mettre en évidence l'effet antifongique des extraits à tester, ainsi que la détermination de la résistance ou la sensibilité de ces champignons vis-à-vis des extraits.

#### Préparation des disques

Les disques sont faits à partir du papier Wattman, avec un diamètre de 6 mm, ils sont obtenus par l'utilisation de l'emporte-pièce. Ils sont ensuite stérilisés à l'autoclave, puis conservés à une température ambiante jusqu'à leur utilisation.

#### Ensemencement

Un volume de 15 ml de l'agar de Muller Hinton est coulé dans des boîtes de Pétri. Après solidification du milieu de culture, 0,2 ml de la suspension fongique à tester est étalé à la surface.

#### Dépôt des disques

Dans des conditions aseptiques et à l'aide d'une pince stérile, les disques de papier Wattman sont déposés sur le milieu de culture, puis imbibés par 10 $\mu$ L de chaque extrait à étudier. Les boîtes sont maintenues à 4°C pendant 1h pour que l'extrait puisse être diffusé et elles sont incubées par la suite à l'étuve à 37°C. Le témoin utilisé est l'Ampho Tercin B (250  $\mu$ g/ml). Les observations et les mesures ont été effectuées quotidiennement.

### ***d. Expression des résultats***

L'activité antifongique a été évaluée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition, déterminée par les différentes concentrations d'extraits.

#### ***Cinétique de la croissance mycélienne***

La Cinétique de la croissance mycélienne correspond aux variations dans le temps, du diamètre du disque irrigué par l'extrait aqueux ainsi que l'huile essentielle des deux champignons avec différentes concentrations. La cinétique de croissance mycélienne a été évaluée toutes les 24 heures en mesurant le diamètre perpendiculaire passant par le milieu de

la rondelle. Cette lecture est toujours réalisée en comparaison avec les cultures témoins dans les mêmes conditions.

#### **II.1.4. Évaluation de l'activité anticancéreuse**

Pour déterminer l'activité anti tumorale (cytotoxicité) *in vitro* de nos extraits nous avons réalisé le test de cytotoxicité contre la lignée cellulaire P815 (mastocytome murin). Ce test est réalisé comme décrit par Mosmann (1983) et Tilaoui et *al.* (2011).

##### ***a. Culture cellulaire***

Les lignées de cellules tumorales sont maintenues en cryoconservation dans l'azote liquide. Préalablement à leur utilisation pour les différents tests, les cellules subissent deux à trois passages après leur décongélation et mise en culture.

Les cryotubes sont récupérés de l'azote liquide et leur contenu est rapidement décongelé et transféré dans des tubes à centrifuger en présence du milieu de culture. Ce lavage par centrifugation à 1400 tours/minute pendant 10 mn est effectué 2 à 3 fois pour éliminer le DMSO. Après lavage, le surnageant est jeté et le culot est récupéré. Ce dernier contenant les cellules est mis en culture dans des flacons à col incliné et ventilés. L'incubation est effectuée dans une atmosphère humide à 37°C et à 5% de CO<sub>2</sub>.

Pour toutes ces lignées, les passages sont effectués sur les cultures quand les cellules sont confluentes.

Avant de décoller les cellules adhérentes on les lave par du PBS sans calcium et magnésium après avoir jeté le surnageant. Ce lavage a pour but d'éliminer les traces restantes du sérum de veau fœtal qui est considéré comme un inhibiteur de l'action de la trypsine. La seconde étape est l'addition dans le flask de culture de 1ml de trypsine-EDTA (0,25% et 0,1% respectivement). Ensuite, les cellules sont incubées à 37°C. Ces dernières se décollent du plastique au bout de quelques minutes. La suspension cellulaire est alors récupérée et lavée deux fois par centrifugation avec du PBS puis répartie dans de nouveaux flasks à raison de 250µl chacun. Chaque flask contient 5 à 10 ml (selon la densité cellulaire de l'inoculum estimée par comptage des cellules viables par exclusion au bleu de trypan) du milieu de culture DMEM (Dulbecco's modified Eagle's medium) complet supplémenté avec 5% de SVF, 100 UI/mL de pénicilline, 100µg/mL streptomycine et 0,2% de sodium bicarbonate). L'incubation est effectuée dans une atmosphère humide à 37°C et à 5% de CO<sub>2</sub>.

### ***b. Test de cytotoxicité***

Avant de réaliser le test de cytotoxicité, on procède au comptage à l'exclusion au bleu de Trypan. Le but étant d'obtenir une suspension de  $1 \text{ à } 1.5 \times 10^4$  cells/ml à incuber dans 100  $\mu\text{l}$  du milieu de culture complet par puits à fond plat des plaques de micro-culture de 96 puits (Bioster, Bastia di Rovolonn Italy). Cette micro-culture ainsi obtenue est mise en incubation 24 heures avant la réalisation des tests de cytotoxicité. Ce dernier est alors effectué en appliquant des doses décroissantes de nos extraits obtenus par dilutions en de demi en demi, dans 100  $\mu\text{l}$  du milieu DMEM, en partant de la concentration initiale de 0  $\mu\text{g/ml}$ . La concentration la plus forte du test à savoir 50  $\mu\text{g/ml}$  ainsi obtenue, est celle du premier puits de chaque plaque de micro-culture. Les puits suivants recevront successivement 100  $\mu\text{M}$  dilué de demi en demi. Chaque essai est réalisé en double et répété trois fois avec les témoins positifs et négatifs.

Les composés sont tout d'abord solubilisés dans du DMSO dont la concentration finale, lors du test, n'excèdera pas 2% (cette concentration n'ayant pas d'effet sur les croissances cellulaires). Ces micro-cultures sont incubées en présence des extraits à 37°C en atmosphère humide contenant 5 % de  $\text{CO}_2$  pendant 48 heures.

### ***c. Evaluation de l'activité cytotoxique***

La détermination antiproliférative est réalisée en évaluant la concentration de l'extrait inhibant 50% de la croissance cellulaire (IC50) par rapport à un témoin cultivé dans les mêmes conditions en l'absence du composé étudié. Ce test simple et rapide permet de réaliser une sélection rapide des molécules ou composés présentant une activité susceptible de limiter ou stopper la croissance des cellules cancéreuses.

La révélation de l'action cytotoxique est effectuée à l'aide du réactif MTT : 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5-diphényl tétrazolium bromide.

Ce test est réalisé comme décrit et modifié par Mosmann (1983). Au bout de la période d'incubation et dans les conditions de culture citées ci-dessus, on ajoute 20  $\mu\text{l}$  d'une solution de MTT (5 mg/ml de PBS). Après 3 heures d'incubation dans les mêmes conditions de culture, les cristaux violets formés suite à la réduction du MTT par déshydrogénases mitochondriales des cellules vivantes sont solubilisés en rajoutant 100  $\mu\text{l}$  d'une solution de HCL/Isopropanol (24 :1). On procède ensuite à la lecture de la densité optique (DO) à deux longueurs d'ondes 540 nm et 630 nm en utilisant le lecteur spectrophotométrique de

microplaque Multi scan EX. ainsi, l'effet cytotoxique de nos extraits (pourcentage de lyse des cellules), peut être mesuré en utilisant la formule suivante :  $\%delyse = \frac{(DO - DO_0)}{DO_0} \times 100$

DO : densité optique correspond aux cellules traitées par nos extraits.

DO<sub>0</sub> : densité optique correspond au contrôle négatif (cellules non traitées).

## II.2. Résultats et discussion

### II.2.1. Activité antioxydante

#### II.2.1.1. Méthode de DPPH

L'activité antioxydante d'ail collecté de différentes régions a été évaluée en utilisant le radical DPPH qui est un radical libre stable dont le piégeage est déterminé par la réduction de l'absorbance à 517 nm suite à une réaction avec les métabolites radicalaires. La capacité de piégeage du radical DPPH est déterminée après 30 min d'incubation en présence de différentes concentrations des extraits d'ail. Pour ce test, la valeur la plus élevée est enregistrée dans l'ail provenant de Tétouan (60,85%) suivi de Fès (59,79%) tandis que la plus faible valeur (51%) est observée dans l'ail de Ben hmed. Ces résultats semblent plus élevés que ceux obtenus par Otunola et Afolayan (2013) avec une valeur moyenne de 20% et 35%.

Les valeurs IC50 déterminées en mg/ml expriment la concentration efficace de l'extrait antioxydant nécessaire pour le piégeage et la réduction de 50% de moles de DPPH en dissolution dans du méthanol. Tous les extraits ont été en mesure de réduire le radical DPPH qui s'accompagne par son passage de la couleur violette (DPPH•) à la couleur jaune (DPPH-H) mesurable à 517 nm. L'activité de piégeage des radicaux libres (IC50) exercée par l'ail variait entre 1,94 mg/ml et 17,70 mg/ml.

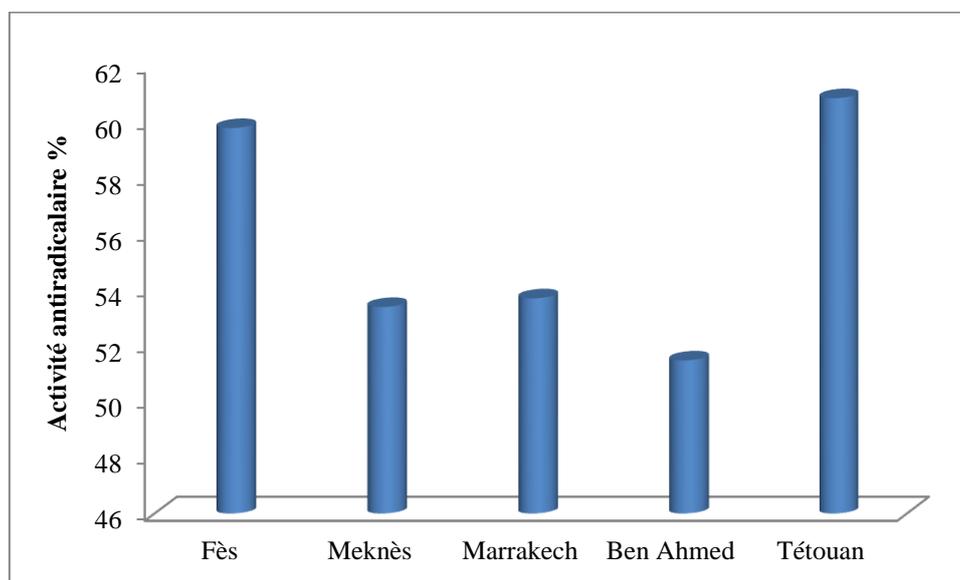
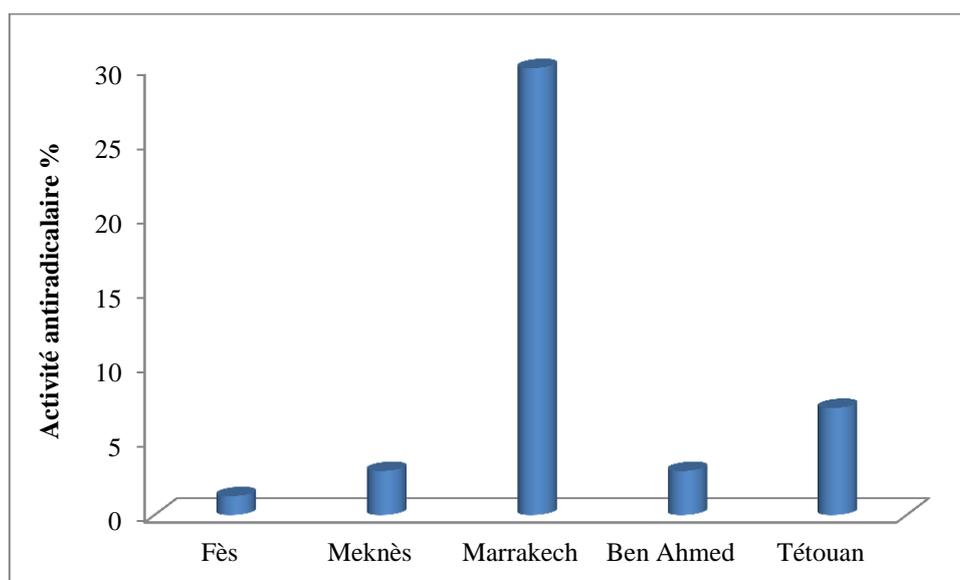


Figure 30: Activité antiradicalaire de l'ail dans cinq régions du Maroc en utilisant le test de DPPH

### II.2.1.2. Méthode d'ABTS

L'activité de piégeage du radical ABTS est déterminée suite à la diminution de l'absorbance de la solution radicalaire à 734 nm traduite par la décoloration de cette solution. Dans notre étude, les extraits d'ails des cinq régions testées ont montré des activités antioxydants variables d'une région à l'autre. La concentration d'extrait réduisant 50% d'ABTS est de 1,30 ; 3,43; 4,13; 4,90 et 5,36 mg/ml pour l'ail de Tétouan (Bni Hssan), Fès (Ain Cheggag), Ben Hmed, Marrakech (Ait Ourir) et Meknès (Agouray) respectivement.

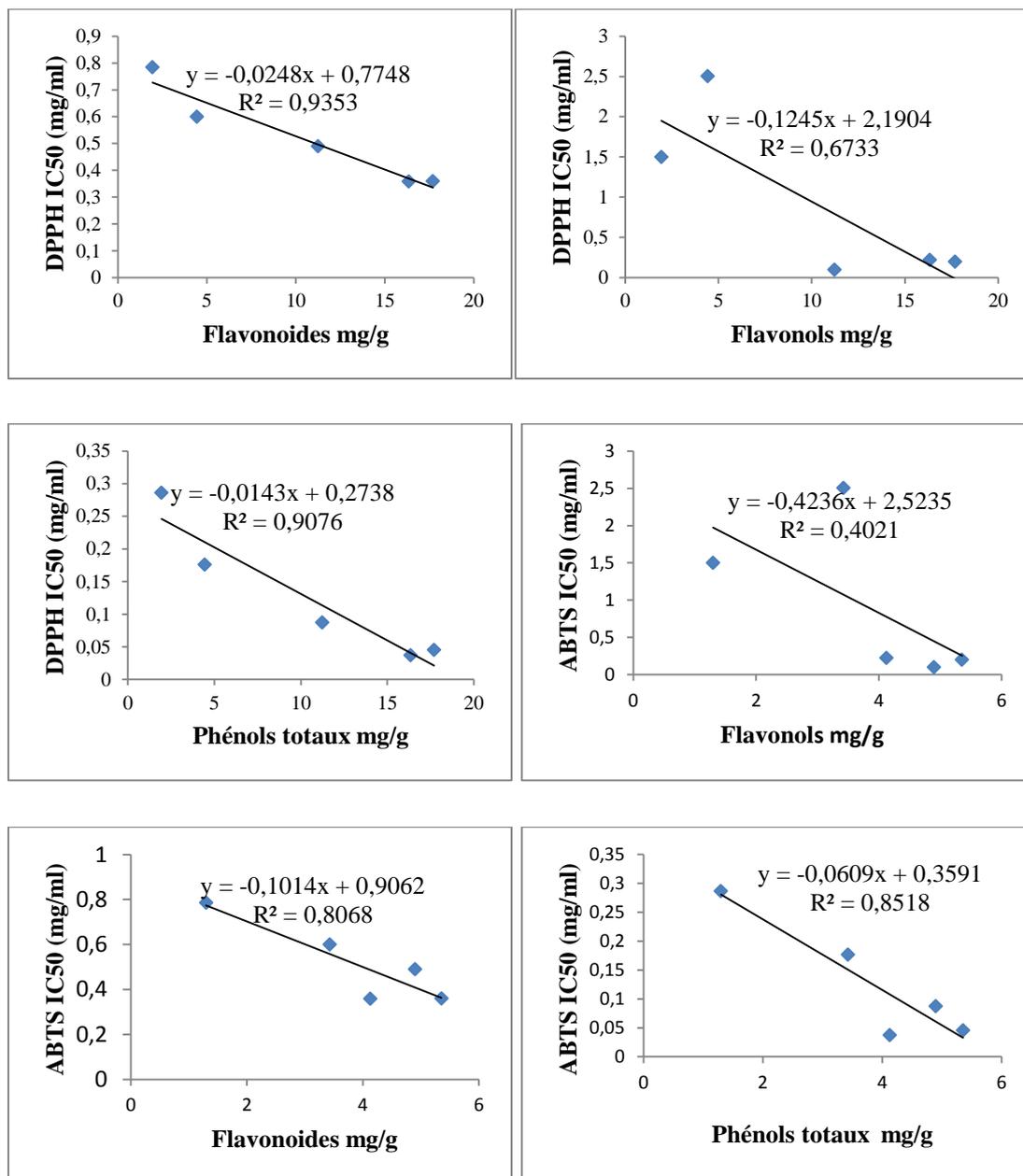


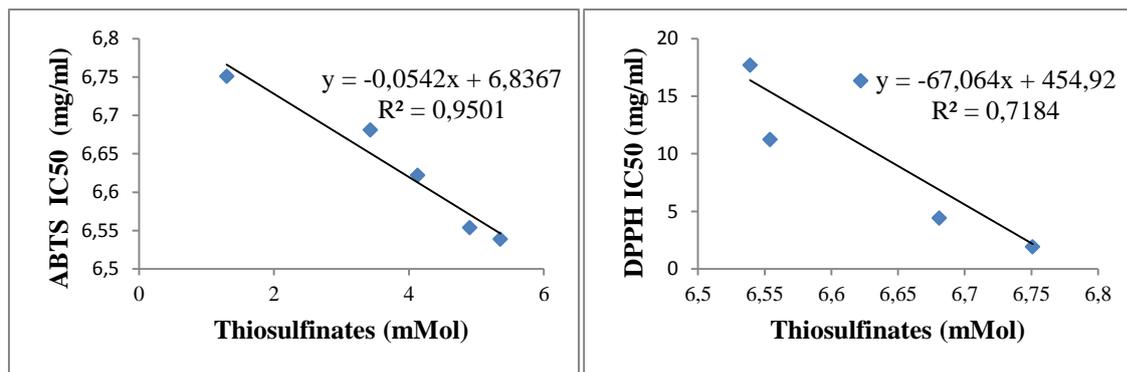
**Figure 31: Activité antiradicalaire de l'ail dans cinq régions du Maroc en utilisant le test d'ABTS**

#### *a. Étude de la corrélation entre la capacité antioxydant de l'ail des différentes régions et leurs teneurs en composés phénoliques et en thiosulfates*

Des régressions linéaires ont été établies à partir des données recueillies afin de savoir les composés bioactifs contribuant à l'activité antioxydante. Les résultats révèlent que les composés phénoliques étudiés sont fortement corrélés à l'activité antioxydante exercée sur le radical DPPH et ABTS avec un niveau de signification de  $p\text{-value}=0,05$  dans un intervalle de confiance de 95 %. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature (Gaullejac et *al.*, 1999, Hilaire et *al.*, 2013, Qusti et *al.*, 2010, Bozin et *al.*, 2008, Queiroz et *al.*, 2009). Les résultats révèlent que les phénols totaux et les flavonoïdes sont fortement corrélés à l'activité antioxydante exercée sur le radical DPPH et ABTS. Pour les phénols totaux, les coefficients de corrélation pour le test de DPPH et ABTS sont de  $R^2 = 0,9076$  et  $R^2 = 0,8518$

respectivement. Tandis que pour les flavonoïdes, les coefficients de corrélation pour le test de DPPH et ABTS sont de  $R^2 = 0,9353$  et  $R^2 = 0,8068$  respectivement. Cependant, le contenu en flavonols totaux pour le test de DPPH et ABTS n'est pas corrélé avec le pouvoir antioxydant de l'ail dans cette étude. Quant aux thiosulfates, les coefficients de corrélation pour le test d'ABTS et DPPH sont de  $R^2 = 0,9501$  et  $R^2 = 0,7184$  respectivement. Toutefois, l'activité antioxydante de l'ail a été rapportée dans la littérature, due aux composés bioactifs comme les thiosulfates, désoxyalliine, l'alliine, l'allicine et le diallyldisulfide (Chung *et al.*, 2006).





**Figure 32: Corrélation entre la capacité antioxydant du radical DPPH et ABTS et la teneur en composées phénoliques et en thiosulfates**

## II.2.2. Effet antibactérien des extraits aqueux d'ail

L'activité inhibitrice des extraits aqueux d'ail sur les trois souches testées est rapportée dans les tableaux 21, 22 et 23 respectivement pour les souches bactériennes *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les bactéries se développent sur la gelose nutritive formant un tapis de colonies avec l'apparition d'une zone claire autour des puits, elle représente la zone d'inhibition qui est mesurée en mm.

Les extraits aqueux d'ail utilisés dans notre étude, possèdent une activité antibactérienne importante. Tous les extraits testés ont été en mesure d'inhiber la croissance des 3 souches bactériennes mais cette inhibition demeure relative à la région de provenance, du matériel végétal, de la souche testée et la concentration étudiée.

### II.2.2.1. Effet de l'extrait d'ail sur *Staphylococcus aureus*

La souche bactérienne *staphylococcus aureus* testée montre une différence plus au moins importante de sensibilité vis-à-vis des extraits aqueux de l'ail (tableau 21).

Le diamètre de la zone d'inhibition de *staphylococcus aureus* varie entre 17 et 21 mm pour l'extrait pur d'ail frais. Toutefois, le diamètre des zones d'inhibitions diminue avec la dilution des extraits purs. L'ail provenant de la région de Marrakech (Ait Ourir) est plus efficace sur *Staphylococcus aureus* suivi de celui de Fès (Ain Cheggag) (20 mm), Ben Hmed (19mm), Meknès (Agouray) et Tétouan (Bni Hssan) (18 et 17 mm). Ces résultats sont semblables à ceux enregistrés par Iwalokun et al, 2004 pour l'ail de Nigeria.

**Tableau 21 : Spectre d'activité antibactérienne (Diamètre de la zone d'inhibition en mm) des extraits aqueux d'ail à différentes concentrations sur *Staphylococcus aureus* en fonction de la région de provenance de l'ail**

<b>Les concentrations en (%)</b> <b>Régions</b>	<b>100%</b>	<b>75%</b>	<b>50%</b>	<b>25%</b>
<b>Fès</b>	<b>20</b>	<b>17</b>	<b>15</b>	<b>12</b>
<b>Marrakech</b>	<b>21</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>14</b>
<b>Tétouan</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>8</b>
<b>Ben Hmed</b>	<b>19</b>	<b>18</b>	<b>11</b>	<b>6</b>
<b>Meknès</b>	<b>18</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>10</b>

#### **II.2.2.2. Effet de l'extrait d'ail sur *Escherichia coli***

L'analyse du tableau 22 montre que les extraits aqueux purs sont les plus efficaces sur la croissance d'*E. Coli* avec des diamètres des zones d'inhibition allant de 16 à 20 mm. L'extrait d'ail provenant de la région de Fès (Ain Cheggag) est avéré plus efficace sur *E. coli* (20 mm) suivi de celui de Tétouan (Bni Hssan) (19 mm), de Marrakech (Ait Ourir) et de Meknès (Agouray) (18 mm) et enfin Ben Hmed (16 mm). Ces résultats sont similaires à ceux enregistrés par Mukhtar et Sana, 2012 pour l'ail de Pakistan et Akintobi et *al.*, 2013 Pour l'ail de Nigeria.

**Tableau 22: Spectre d'activité antibactérienne (Diamètre de la zone d'inhibition en mm) des extraits aqueux d'ail à différentes concentrations sur *Escherichia coli* en fonction de la région de provenance de l'ail.**

<b>Les concentrations en (%)</b> <b>Régions</b>	<b>100%</b>	<b>75%</b>	<b>50%</b>	<b>25%</b>
<b>Fès</b>	<b>20</b>	<b>16</b>	<b>15</b>	<b>12</b>
<b>Marrakech</b>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
<b>Tétouan</b>	<b>19</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>10</b>
<b>Ben Hmed</b>	<b>16</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>7</b>
<b>Meknès</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>12</b>

### II.2.2.3. Effet de l'extrait d'ail sur *Klebsiella pneumoniae*

La souche bactérienne *Klebsiella pneumoniae* s'est montrée également sensible aux extraits aqueux testés avec des diamètres de zone d'inhibition qui varient entre 14 et 22 mm obtenus pour les extraits non dilués (tableau 23). La région de Fès (Ain Cheggag) (20 mm) est observée plus efficace pour *Klebsiella pneumoniae* suivi de Tétouan (Bni Hssan) (19 mm), Marrakech (Ait Ourir) (18 mm), Meknès (Agouray) (14 mm) et Ben Hmed (12 mm).

**Tableau 23: Spectre d'activité antibactérienne (Diamètre de la zone d'inhibition en mm) des extraits aqueux d'ail à différentes concentrations sur *Klebsiella pneumoniae* en fonction de la région de provenance de l'ail**

Les concentrations en (%) Régions	100%	75%	50%	25%
Fès	22	20	17	14
Marrakech	18	16	15	12
Tétouan	19	17	16	14
Ben Hmed	12	-	-	-
Meknès	14	12	10	8

Les diamètres des zones d'inhibition de croissance des souches bactériennes par les extraits aqueux brutes d'ail varient entre 14 et 22 mm pour *klebsiella pneumoniae*, entre 20 et 16 mm pour *E.coli* et entre 17 et 20 mm pour *S.aureus*. La différence entre le diamètre d'inhibition d'une région à l'autre, ainsi la dissemblance de l'action d'ail sur les différentes souches bactériennes peut être attribuée à la différence de concentration des composants de l'ail. Cette dernière est liée aux conditions de plantation, la récolte, le mode d'irrigation, la nature et les constituants du sol et les conditions de stockage...

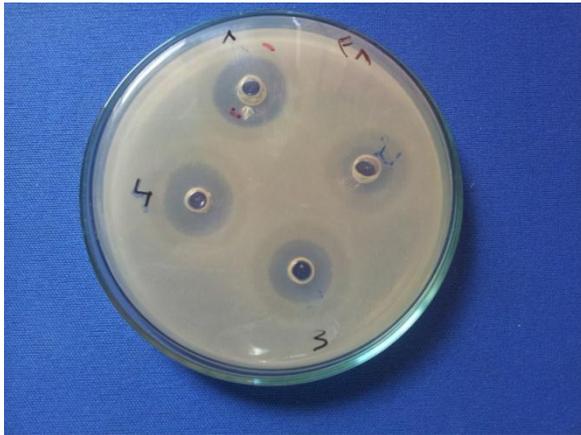


Fig.a

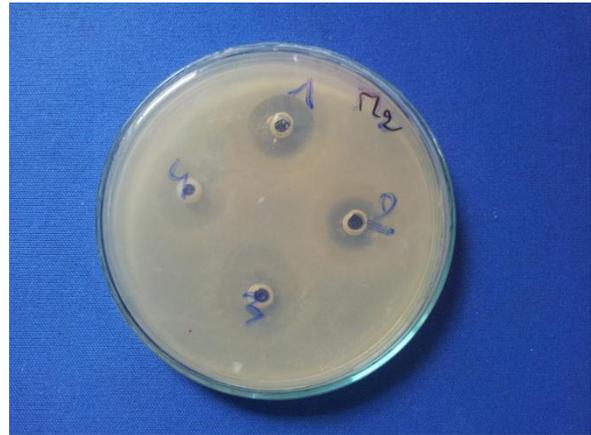


Fig. b



Fig. c



Fig. d



Fig. e

**Figure 33: Zone d'inhibition des différentes concentrations des extraits aqueux d'ail issus des cinq régions du Maroc contre *Staphylococcus aureus***

**a:** Fès; **b:** Marrakech; **c:** Ben Hmed; **d:** Tétouan; **e:** Meknès

1: 100 % d'extrait d'ail; 2: 75 % d'extrait d'ail; 3: 50% d'extrait d'ail; 4: 25 % d'extrait d'ail



Fig. a



Fig. b

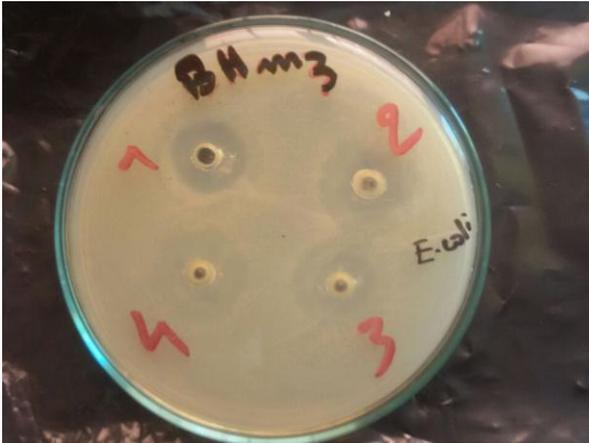


Fig. c



Fig. d



Fig. e

**Figure 34: Zone d'inhibition des différentes concentrations des extraits aqueux d'ail issus des cinq régions du Maroc contre *Escherichia Coli***

a: Fès; b: Marrakech; c: Ben Hmed; d: Tetoaun; e: Meknès

1: 100 % d'extrait d'ail; 2: 75 % d'extrait d'ail; 3: 50% d'extrait d'ail; 4: 25 % d'extrait d'ail

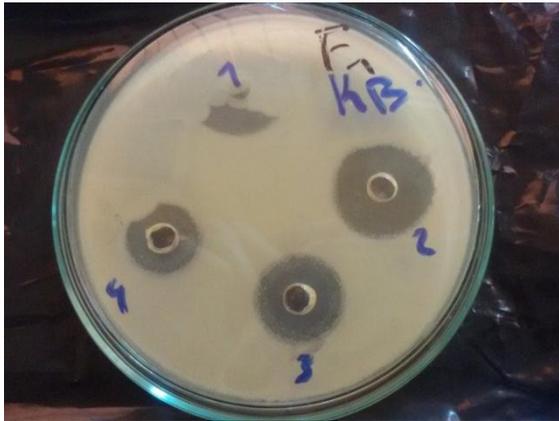


Fig. a



Fig. b



Fig. c



Fig. d



Fig. e

**Figure 35 : Zone d'inhibition des différentes concentrations des extraits aqueux d'ail issus des cinq régions du Maroc contre *Klebsiella pneumoniae***

a: Fès; b: Marrakesh; c: Ben Hmed; d: Tétouan; e: Meknès

1: 100 % d'extrait d'ail; 2: 75 % d'extrait d'ail; 3: 50% d'extrait d'ail; 4: 25 % d'extrait d'ail

#### II.2.2.4. Détermination de la CMI des extraits aqueux d'ail

La dilution minimale dans laquelle il n'y avait pas de croissance bactérienne a été enregistrée comme la CMI.

*E.coli*



Marrakech



Fès



Meknès



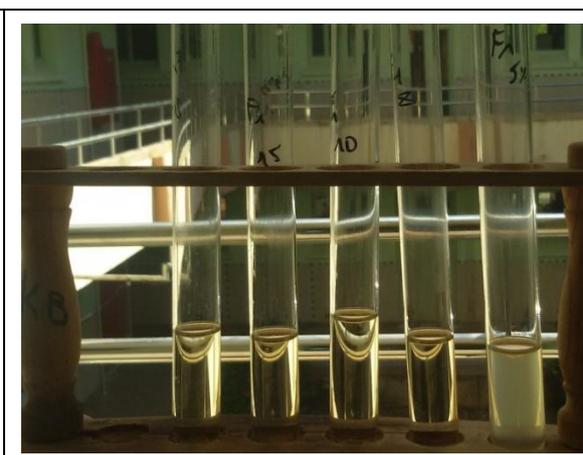
**Téouan**



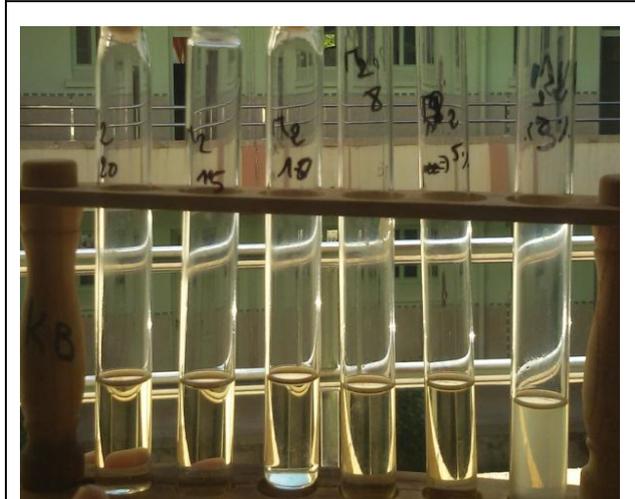
**Ben Hmed**

**Figure 36: CMI de l'extrait aqueux d'ail contre *Escherichia coli***

*Klebsiella pneumoniae*



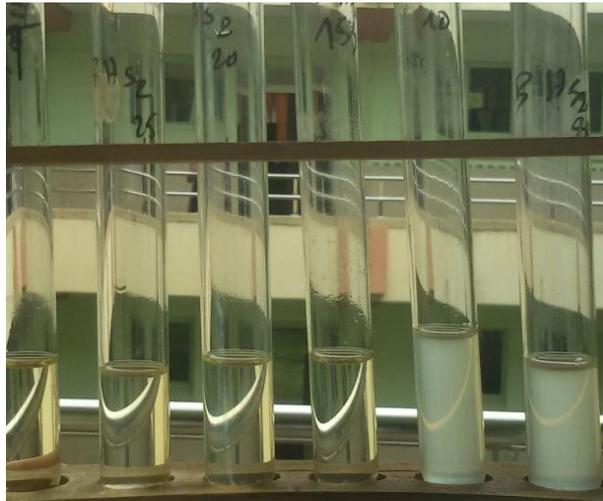
**Fès**



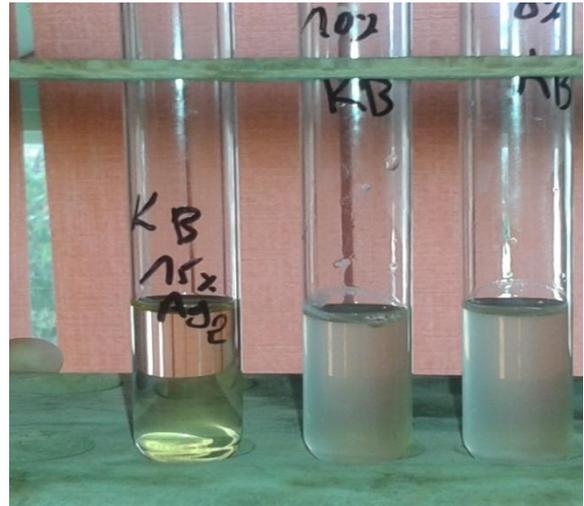
**Marrakech**



**Téouan**



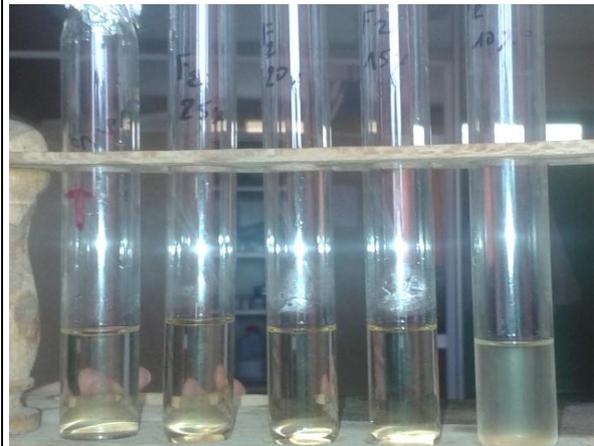
**Ben Hmed**



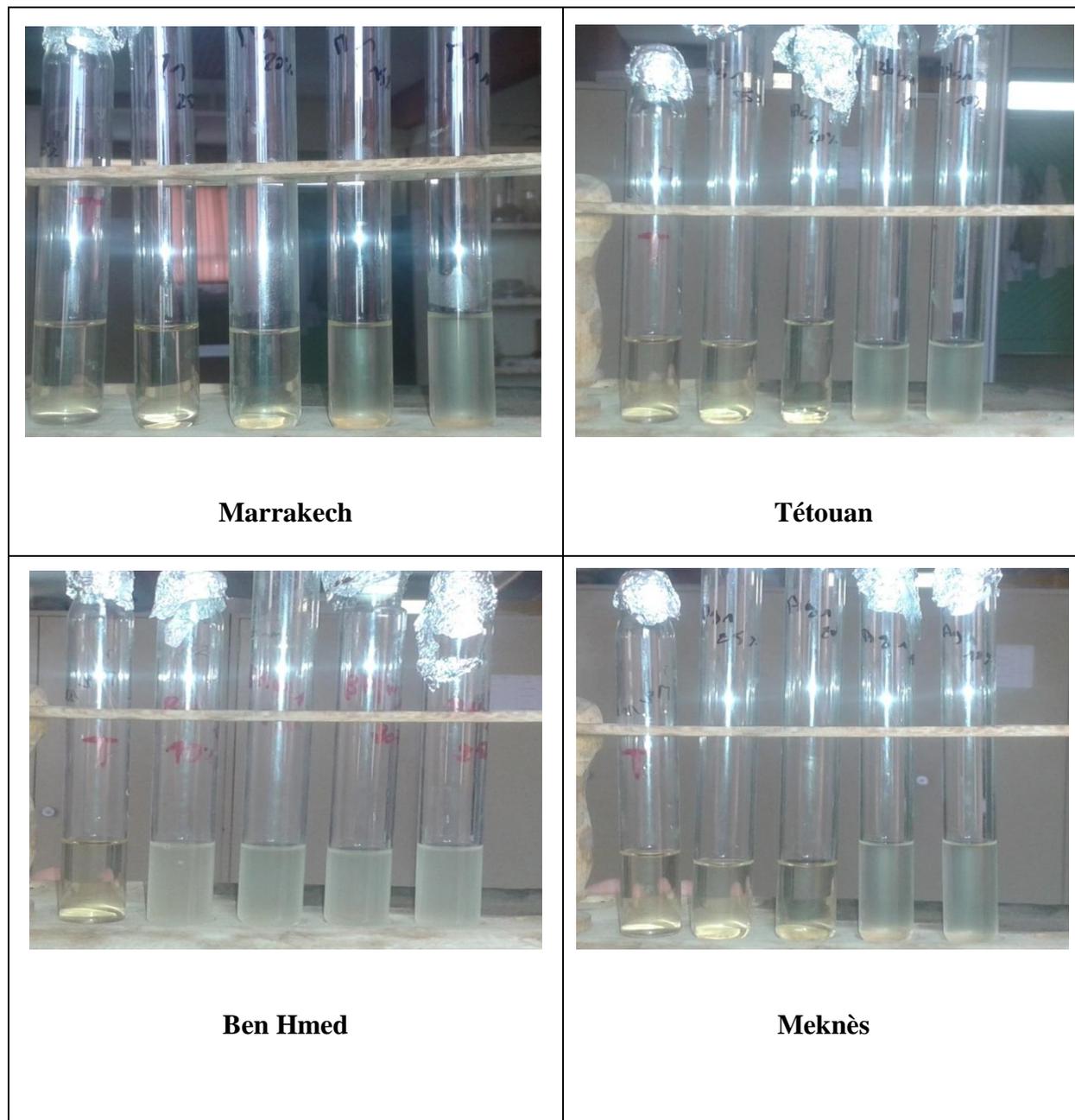
**Meknès**

**Figure 37 : CMI de l'extrait aqueux de l'ail contre *Klebsiella pneumoniae***

***S.aureus***



**Fès**



**Figure 38 : CMI de l'extrait aqueux de l'ail contre *S.Aureus***

Le tableau 24 représente les valeurs de CMI des souches bactériennes étudiées pour chaque région. La CMI varie entre 8,3 mg/ml et 16,6 mg/ml pour *klebsiella pneumoniae* et entre 16,6 mg/ml et 33,3 mg/ml pour *Escherichia Coli* et *Staphylococcus aureus*. Cela montre que l'ail est efficace pour toutes les souches bactériennes étudiées avec plus d'action contre *Klebsiella pneumoniae*. Il est à noter que les CMI pour les différentes souches varient en fonction de la région de provenance des extraits aqueux de l'ail.

**Tableau 24: Valeurs CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae***

Provenance de l'échantillon	CMI mg/ml		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Fès	16,6	16,6	13,3
Marrakech	16,6	25	8,33
Tétouan	16,6	25	16,6
Ben Hmed	33,3	33,3	16,6
Meknès	33,3	33,3	16,6

L'ail de la région de Fès est observé plus efficace pour les trois souches bactériennes. Alors que l'ail provenant de la région de Bni Hmed et celui de Meknès est avéré moins efficace sur *S. aureus* et *E.coli* qui nécessitent des CMI très élevées.

Les CMI des 3 souches bactériennes testées dans cette étude ont été plus faible par rapport à celles obtenus par Durairaj et *al.*, 2009 étudiant l'effet des extraits aqueux d'ail provenant de l'inde sur les mêmes souches (pour *Escherichia coli*, la CMI est de 18 mg/ml, pour *Staphylococcus aureus*, CMI= 9mg/ml et enfin *Klebsiella pneumoniae* avec une CMI de 7 mg/ml).

**Tableau 25: Résultats de CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre *S.aureus***

	4,166%	3,33%	2,5%	1,66%	1,33%	0,833%	0,5%
<b>Fès</b>	-	-	-	-	+	+	+
<b>Marrakech</b>	-	-	-	-	+	+	+
<b>Tétouan</b>	-	-	-	-	+	+	+
<b>Ben Hmed</b>	-	+	+	+	+	+	+
<b>Meknès</b>	-	-	+	+	+	+	+

**Tableau 26: Résultats de CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre *E. Coli***

	4,166%	3,33%	2,5%	1,66%	1,33%	0,833%	0,5%
<b>Fès</b>	-	-	-	-	+	+	+
<b>Marrakech</b>	-	-	-	+	+	+	+
<b>Tétouan</b>	-	-	-	+	+	+	+
<b>Ben Hmed</b>	-	+	+	+	+	+	+
<b>Meknès</b>	-	-	+	+	+	+	+

**Tableau 27: Résultats CMI de l'extrait aqueux de l'ail des cinq régions étudiées contre *klebsiella pneumoniae***

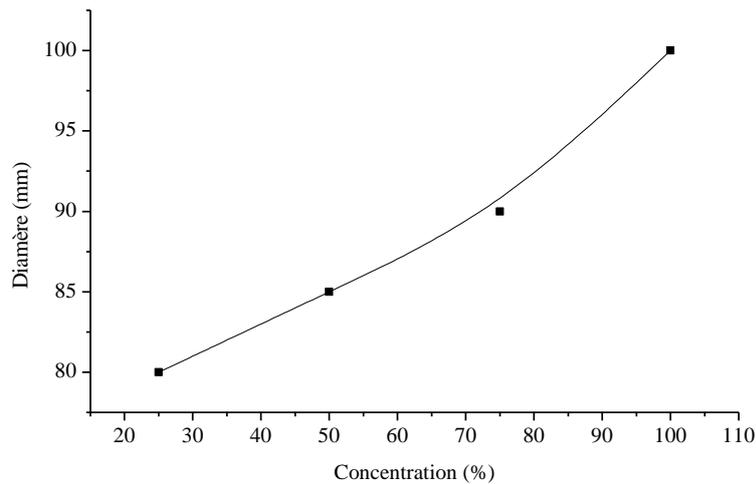
	4,166%	3,33%	2,5%	1,66%	1,33%	0,833%	0,5%
<b>Fès</b>	-	-	-	-	-	+	+
<b>Marrakech</b>	-	-	-	-	-	-	+
<b>Tétouan</b>	-	-	-	-	+	+	+
<b>Ben Hmed</b>	-	-	-	-	+	+	+
<b>Meknès</b>	-	-	-	-	+	+	+

Le résultat obtenu démontre que les trois souches utilisées *Staphylococcus aureus*, *Escherichia Coli* et *Klebsiella pneumoniae* étaient effectivement inhibées par les extraits aqueux d'ail et même avec des faibles concentrations de ces derniers. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'extrait aqueux d'ail peut être utilisé comme condiment pour produire de nouveaux produits thérapeutiques.

## II.2.3. Activité antifongique

### III.2.3.1. Croissance mycélienne

La croissance mycélienne a été évaluée à la fin de l'expérience, à savoir au bout de 168h (7 jours) d'incubation, en mesurant la moyenne du diamètre sans prendre en compte le diamètre du disque. Cette lecture est toujours réalisée en comparaison avec le témoin ayant démarré le même jour et dans les mêmes conditions.



**Figure 39: Effet de la concentration d'extrait aqueux d'ail sur la zone d'inhibition**

Les résultats du diamètre de l'activité antifongique de l'extrait aqueux et de l'huile essentielle de l'ail provenant de cinq régions marocaines varient entre 70 et 100 mm (y compris le diamètre du disque) pour les extraits aqueux et entre 70 et 120 mm pour l'huile essentielle.

Les résultats obtenus après 24 heures d'incubation à 37°C, montrent que l'extrait aqueux d'ail provenant des cinq régions étudiées manifeste une inhibition totale de la croissance mycélienne de *Fusarium oxysporum* et *Verticillium dahliae* respectivement.

Ainsi, l'huile essentielle de l'ail présente une forte activité antifongique contre les deux champignons en question. Le champignon *Fusarium oxysporum* est totalement inhibé même à une faible dose. L'inhibition manifestée par les extraits aqueux et l'huile essentielle de l'ail est dépendante de sa concentration. En effet, plus on augmente la concentration de ces produits dans le milieu de culture plus le taux d'inhibition de la croissance mycélienne des différents champignons augmente (figure 39).

D'après les résultats obtenus, nous pouvons déduire que la croissance mycélienne augmente avec le temps d'incubation à l'exception de la concentration 100% d'extrait aqueux qu'il ne présente aucune croissance mycélienne. Alors que l'huile essentielle de l'ail provenant des

cinq régions étudiées montre une forte activité antifongique vis-à-vis des deux champignons testés du fait que la croissance mycélienne reste inhibée même après 7 jours d'incubation. Les résultats obtenus confirment ceux présentés par Grainge et Ahmed (1988), qui ont montré que de nombreux champignons se sont révélés sensibles aux Alliées et à leurs extraits tels que *Alternaria tenuis*, *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum* et *Verticillum albo-atrum*. Ils ont montré également que les Alliées possèdent une activité antibactérienne et antifongique grâce au soufre et à plusieurs composés phénoliques qu'ils contiennent.



Fig. a



Fig .b

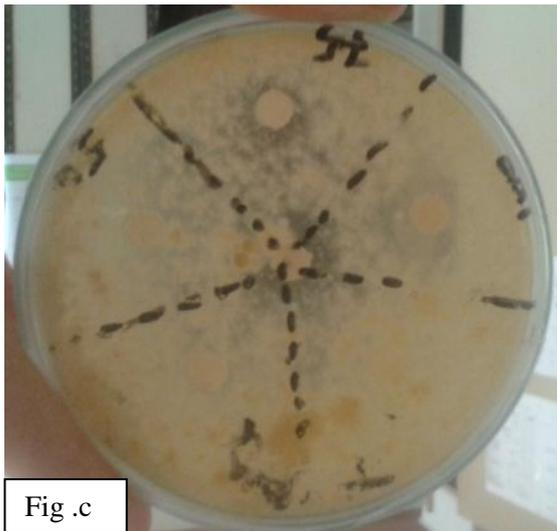


Fig .c

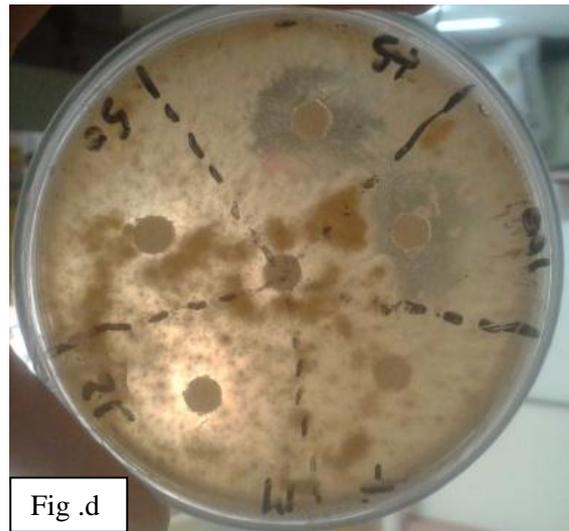


Fig .d

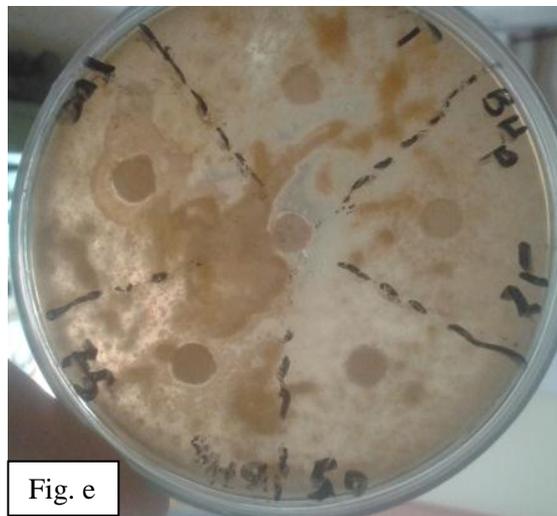


Fig. e

**Figure 40: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux contre *Fusarium oxysporum* après 24h d'incubation pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%)**

a : Ben Hmed ; b : Fès ; c : Meknès (Agouray); d: Marrakech; e: Tétouan (Bni Hssan)



Fig.a

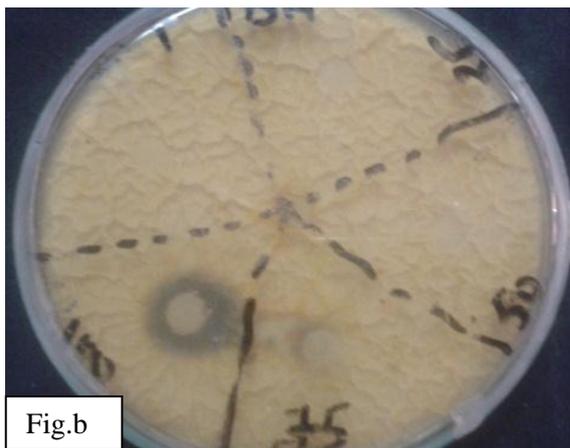


Fig.b

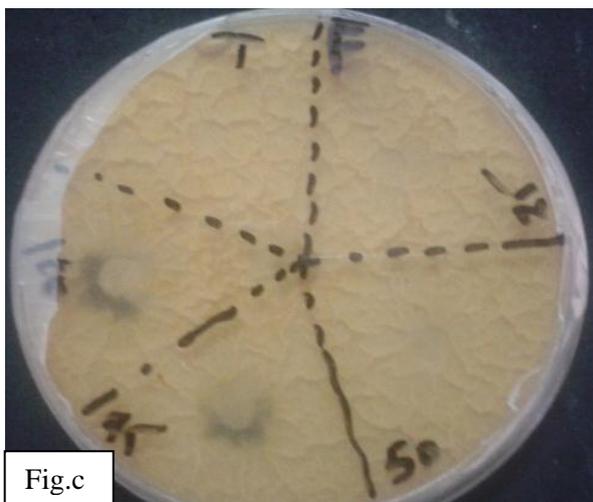


Fig.c

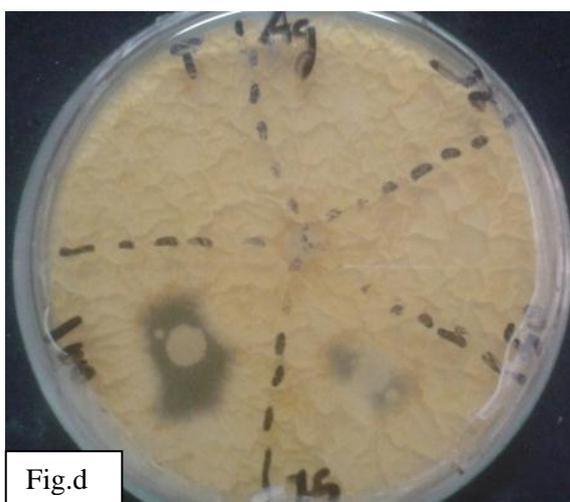


Fig.d

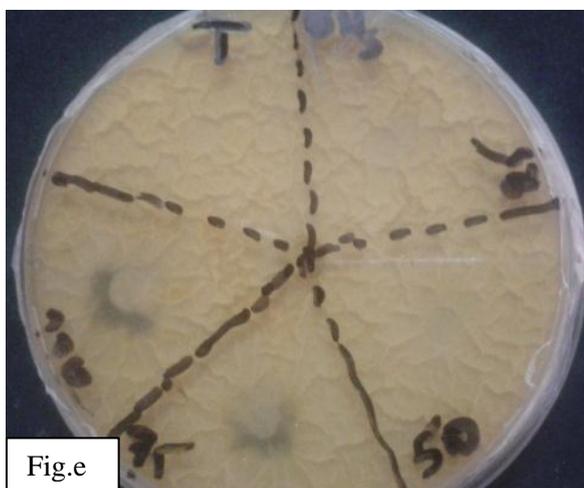


Fig.e

**Figure 41: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%) contre *Fusarium oxysporum* après 3 jours d'incubation.**

a : Marrakech ; b : Ben Hmed ; c : Fès; d: Meknès; e: Tétouan (Bni Hssan)

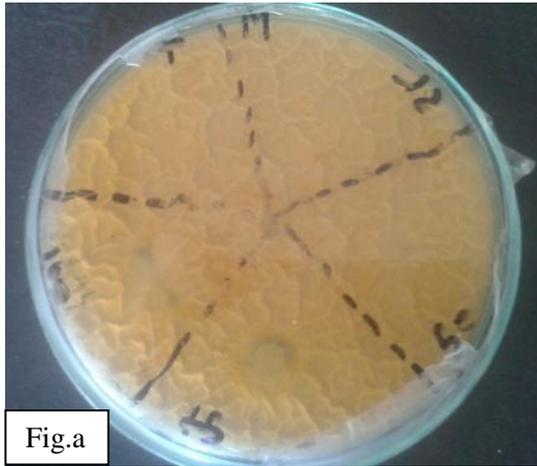


Fig.a

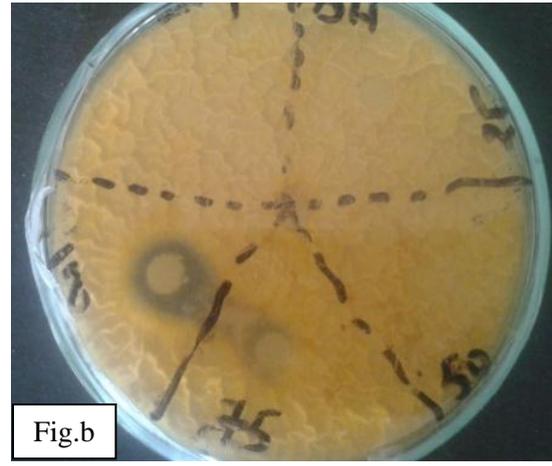


Fig.b

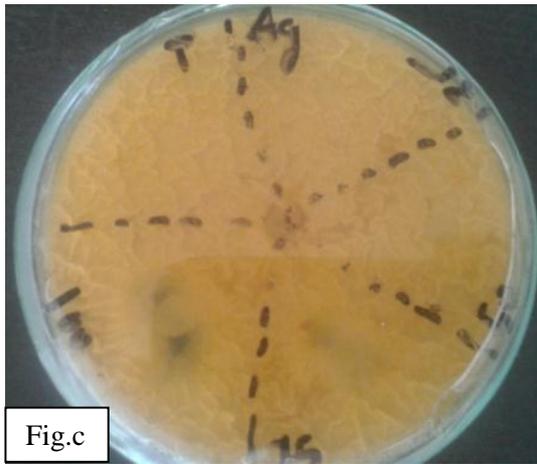


Fig.c

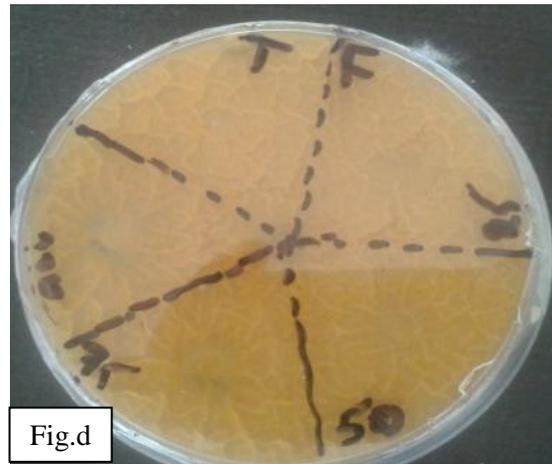


Fig.d

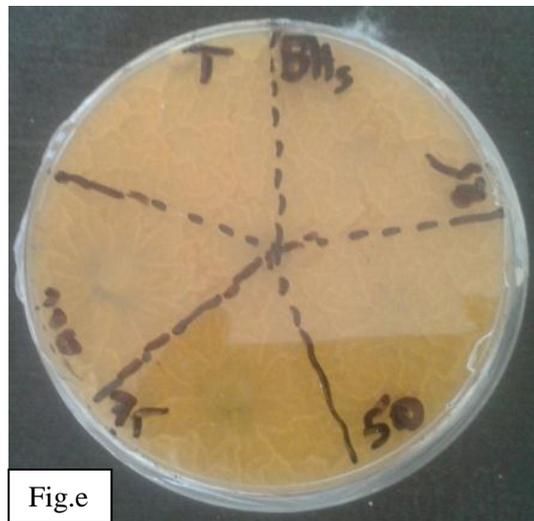
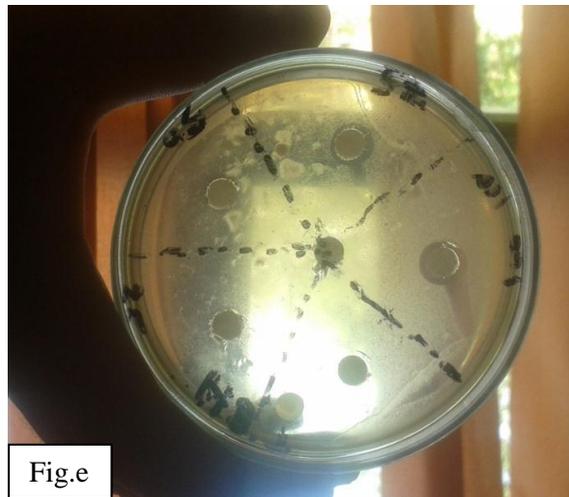
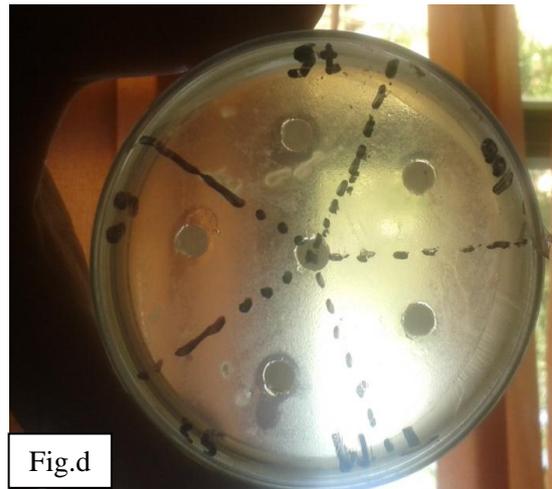
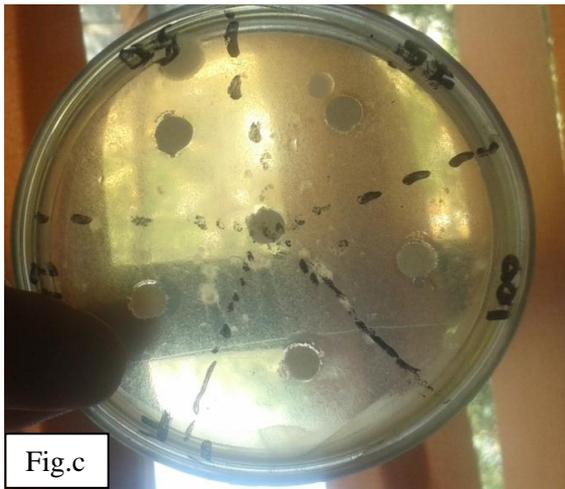
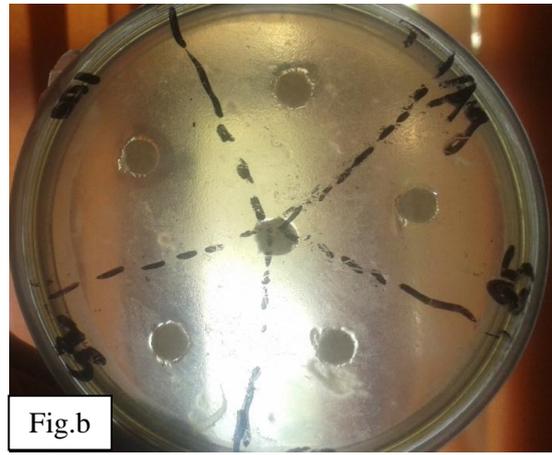
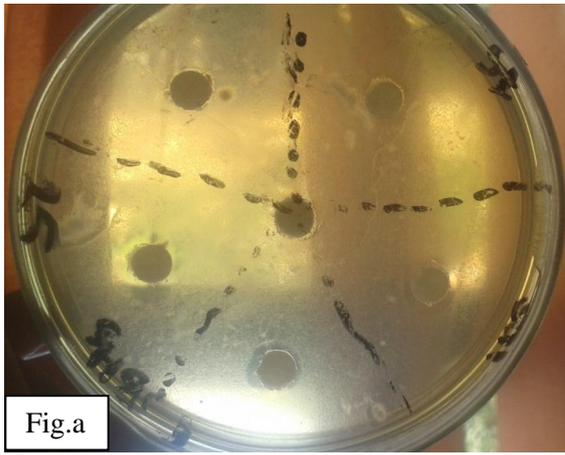


Fig.e

**Figure 42: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%) contre *Fusarium oxysporum* après 7 jours d'incubation.**

a : Marrakech ; b : Ben Hmed ; c : Meknès (Agouray); d: Fès; e: Tétouan (Bni Hssan)



**Figure 43: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre *Fusarium oxysporum* après 24 h d'incubation.**

a : Tétouan (Bni Hssan) ; b : Meknès (Agouray); c : Fès ; d: Marrakech; e: Ben Hmed

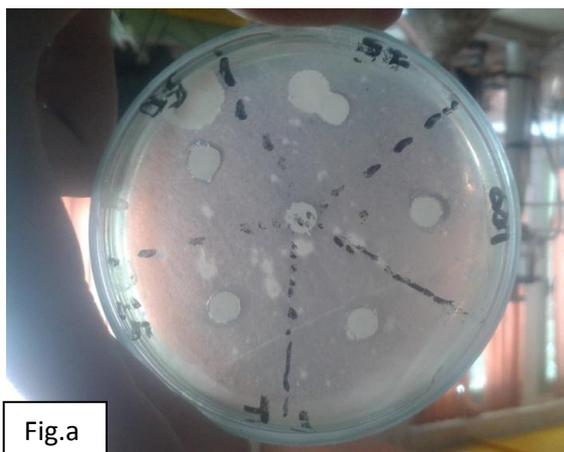


Fig.a

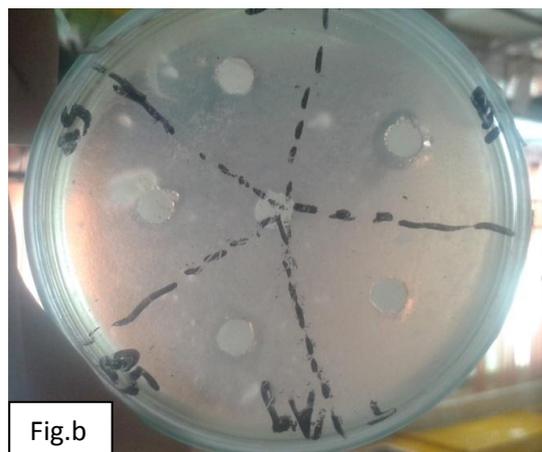


Fig.b

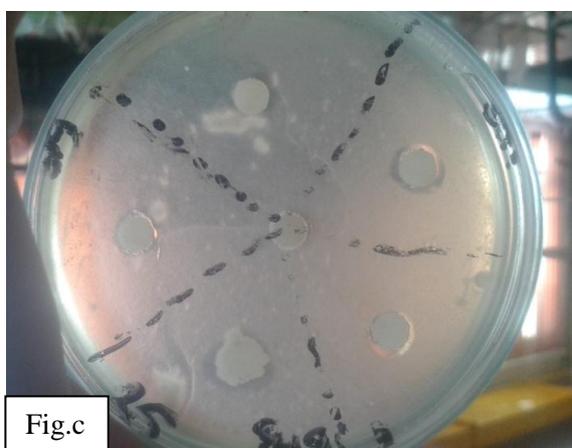


Fig.c

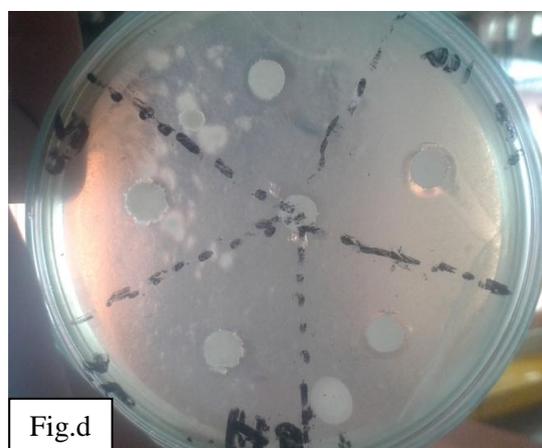


Fig.d

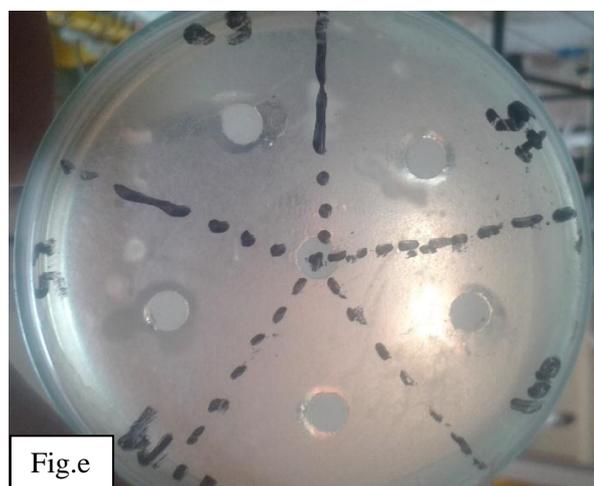


Fig.e

**Figure 44: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre *Fusarium oxysporum* après 3 jours d'incubation.**

a : Fès ; b : Meknès (Agouray); c : Tétouan (Bni Hssan) ; d: Ben Hmed; e: Marrakech

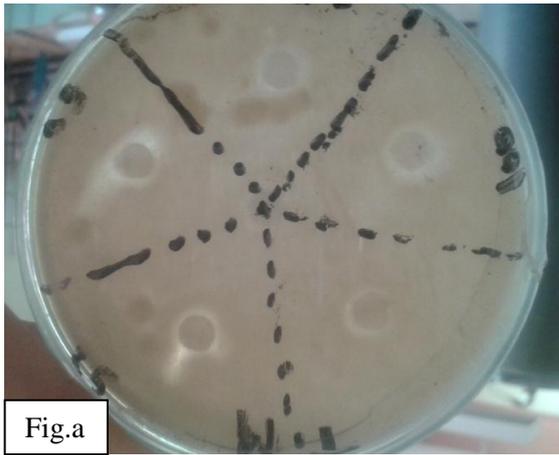


Fig.a

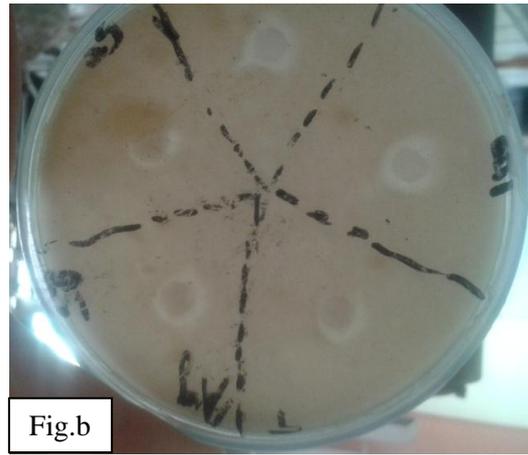


Fig.b

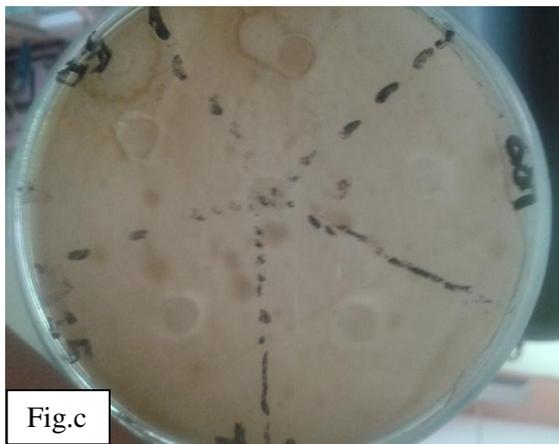


Fig.c



Fig.d



Fig.e

**Figure 45: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre *Fusarium oxysporum* après 7 jours d'incubation.**

a : Marrakech ; b : Meknès (Agouray); c : Fès; d: Ben Hmed; e: Tétouan (Bni Hssan)

### II.2.3.2. Cinétique de la croissance mycélienne

La lecture des résultats après 24 h d'incubation indique que les extraits aqueux provenant des cinq régions montrent une activité antifongique sur *Fusarium oxysporum*. Plus le temps d'incubation augmente plus le diamètre d'inhibition se rétrécit jusqu'à sa disparition et la croissance mycélienne prend place dans toutes les boites testées à l'exception de l'extrait provenant de l'ail de Ben Hmed à la concentration de 100% qui demeure inhibitrice à la croissance mycélienne du champignon (figure 46). Néanmoins, les huiles essentielles de toutes les régions étudiées révèlent un effet antifongique plus puissant étant donné que malgré la croissance mycélienne, la zone d'inhibition reste intacte même à des faibles concentrations de 0,125% (figure 47).

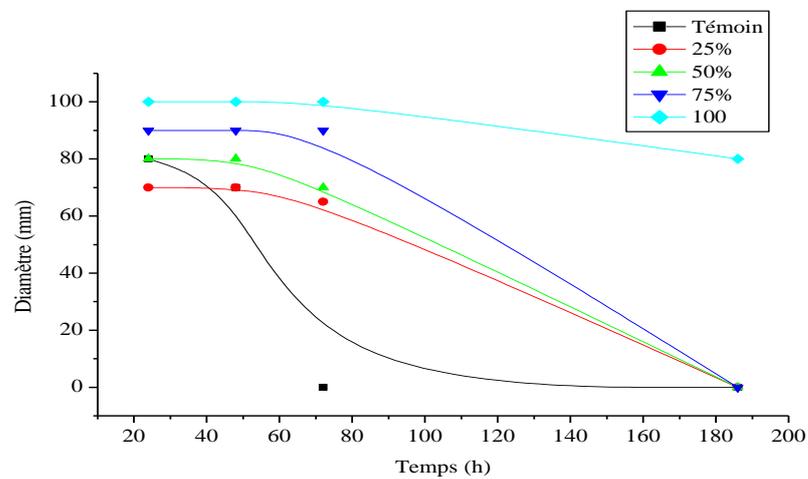


Figure 46: Cinétique de l'activité de l'extrait aqueux issu de Ben Hmed contre *Fusarium oxysporum*

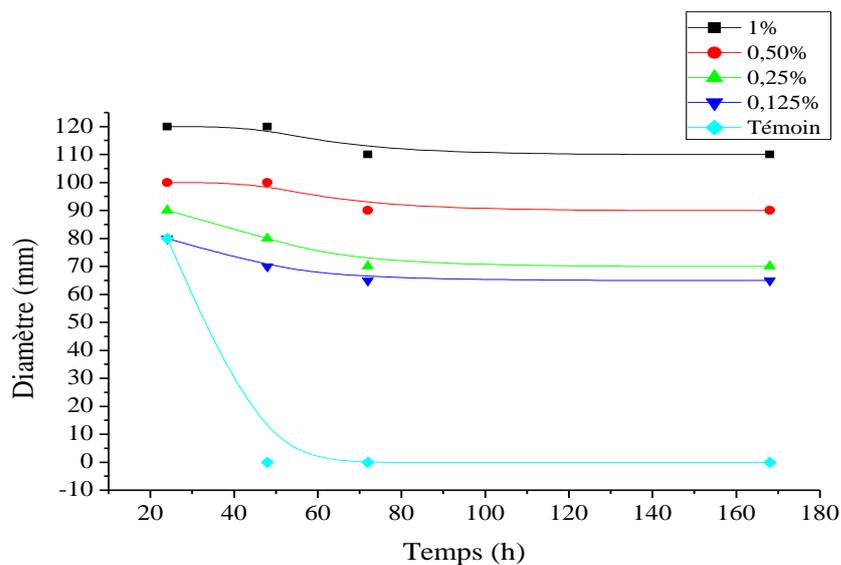
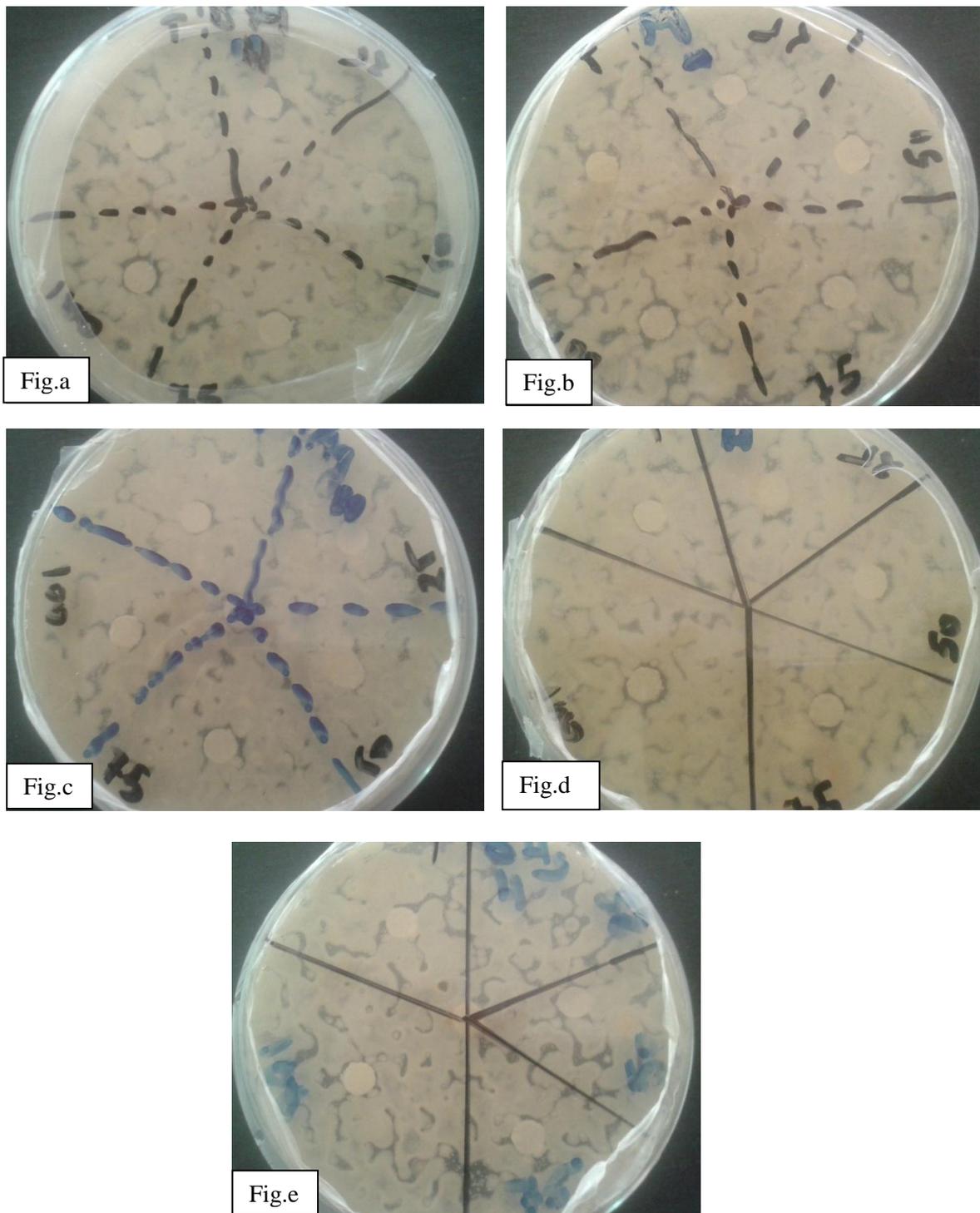


Figure 47: Cinétique de l'activité de l'huile essentielle issue de Ben Hmed contre *Fusarium oxysporum*



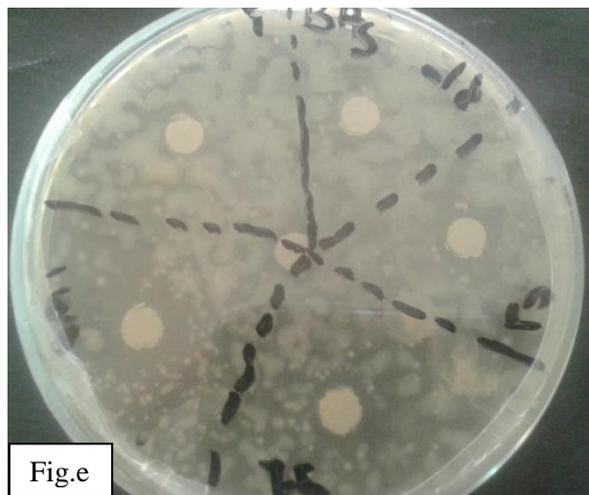
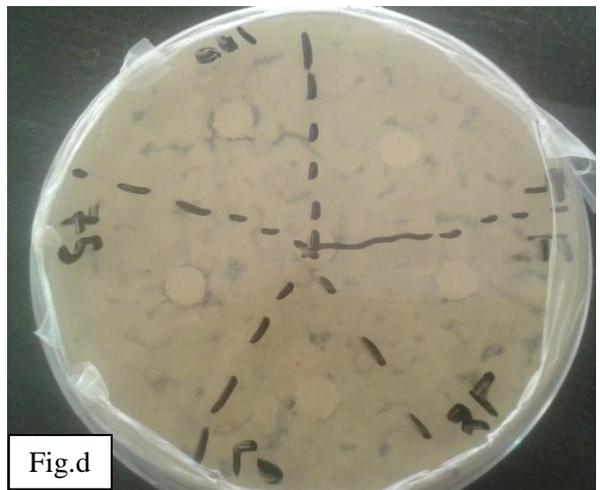
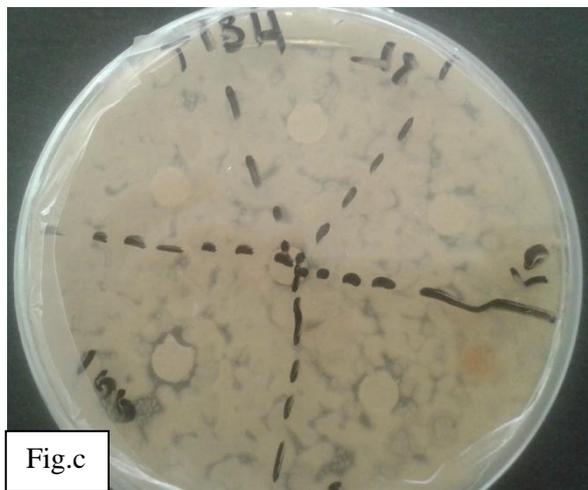
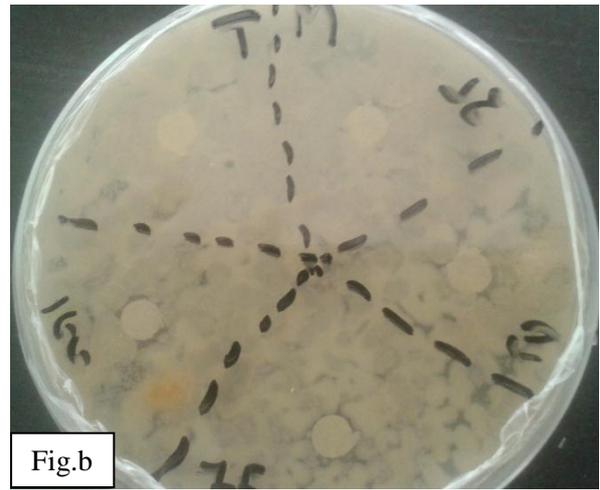
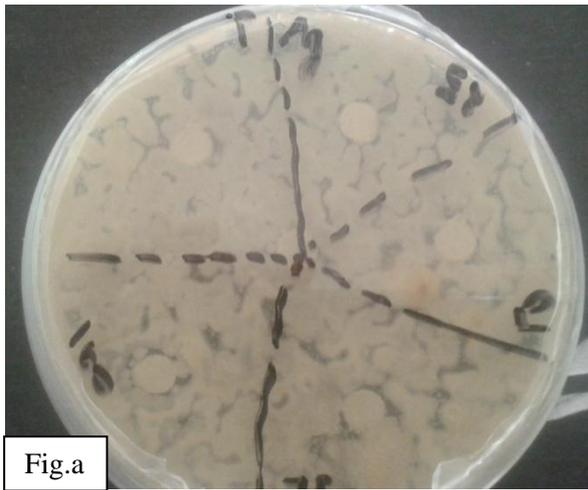
**Figure 48: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75% et 100%) contre *Verticillium dahliae* après 24 h d'incubation.**

a : Ben Hmed ; b : Marrakech; c : Meknès (Agouray); d: Fès ; e: Tétouan (Bni Hssan)



**Figure 49: Zone d'inhibition de différentes concentrations d'extrait aqueux pour cinq provenances du Maroc (25%, 50%, 75%, 100%) contre *Verticillium dahliae* après 3 jours d'incubation.**

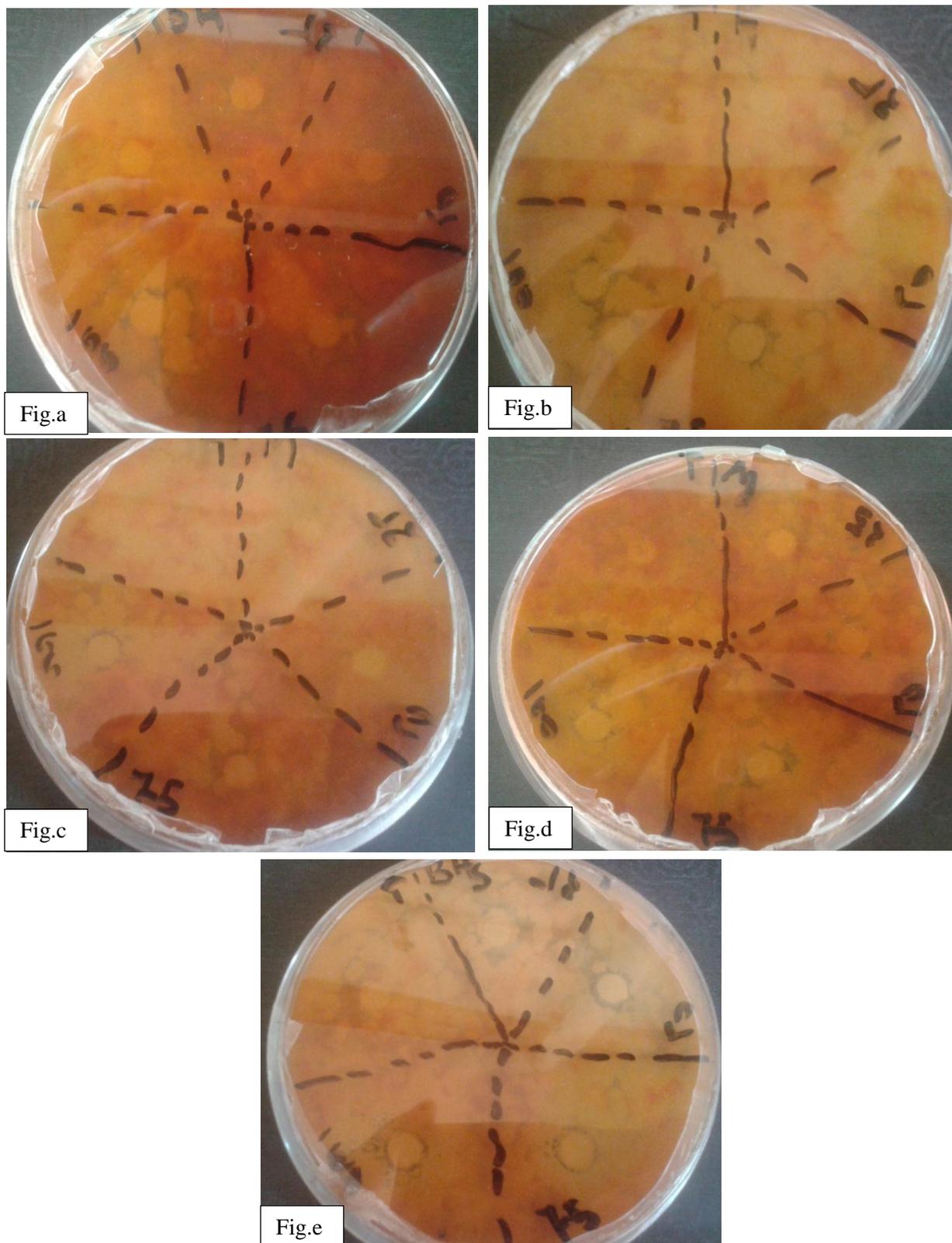
Le meilleur effet inhibiteur a été observé chez *Fusarium oxysporium*. Cette souche semble être plus sensible aux extraits aqueux d'ail marocain. Pour *Verticillium Dahliae*, la croissance mycélienne semble être dominante en réduisant ainsi les diamètres de la zone d'inhibition voir même la disparition de celle-ci pour toutes les régions étudiées et seulement après 3 jours d'incubation (figure 49). Nous remarquons toutefois une modification morphologique et un changement de la couleur du champignon au bout de 72 h. L'effet antifongique des huiles essentielles à différentes concentrations est plus puissant par rapport aux extraits aqueux de la raison de leur pouvoir résistant traduit par l'existence de la zone d'inhibition au 7<sup>ème</sup> jour d'incubation (figure 52).



**Figure 50: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre *Verticillium dahliae* après 24h d'incubation.**  
a : Meknès (Agouray) ; b : Marrakech; c : Ben Hmed ; d : Fès; e : Tétouan (Agouray)



**Figure 51: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0.125%, 0.25%, 0.5% et 1%) contre *Verticillium dahliae* après 3 jours d'incubation.**



**Figure 52: Zone d'inhibition de différentes concentrations de l'huile essentielle pour cinq provenances du Maroc (0,125%; 0,25%; 0,5% et 1%) contre *Verticillium dahliae* après 7 jours d'incubation.**

a : Ben Hmed ; b : Fès; c : Marrakech ; d: Meknès (Agouray) ; e: Tétouan (Bni Hssan)

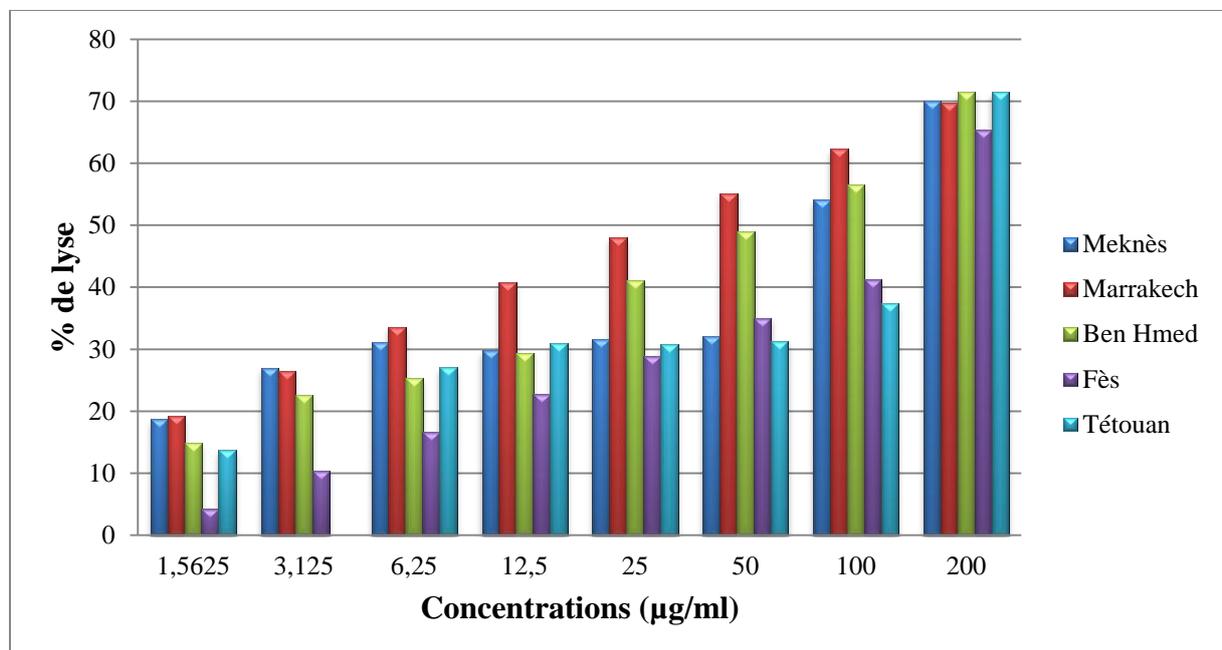
En conclusion, l'ail révèle un effet inhibiteur contre les deux champignons étudiés *Fusarium oxysporum* et *Verticillium dahliae*. Ces résultats se sont avérés satisfaisants dans la mesure où plusieurs études ont rapporté que plusieurs champignons sont sensibles aux Alliées et à leurs extraits tels que *Alternaria tenuis*, *Aspergillus niger*, *Verticillum albo-atrum*, divers *Fusarium* parmi lesquels *Fusarium oxysporum* et *Fusarium poae* se sont montrés très sensibles à l'oignon et à l'ail, et *Phytophthora infestas* est sensible à la ciboulette chinoise (*Allium tuberosum*) (Colak, 2004). D'autre part, Colak (2004) a montré que les composés volatiles, obtenus à partir des extraits d'oignon et d'ail, inhibent la germination des sclérotés de *Sclerotinia cepivorum* avec une activité fongitoxique plus forte avec l'ail que l'oignon. D'autres études ont montré que la cinéole qui forme 70 % de l'extrait d'Eucalyptus et l'allicine qui est une composante de l'extrait d'ail, ont des caractéristiques antimicrobiennes potentielles. En plus, des préparations d'extrait d'ail manifestent un effet toxique sur les microorganismes pathogènes des plantes par exemple l'inhibition de la croissance de *Bacillus teneus*. De même, le pouvoir antifongique de l'extrait aqueux préparé à partir de la cuisson de l'ail en poudre a été évalué in vitro vis-à-vis de *Verticillium dahliae*, *Fusarium oxysporum f. sp. lycopersici*, *Phytophthora parasitica*, *Pseudomonas Isyringae*, isolés des plantes de tomate infectées. Cet extrait a conféré aux plantes de tomate une protection contre ces agents phytopathogènes (Colak, 2004).

## II.2.4. Activité anticancéreuse

Les huiles essentielles de l'ail préparées ont été utilisées pour évaluer la cytotoxicité et l'efficacité de destruction des cellules cancéreuses.

La lignée de cellules tumorales P-815 a été soumise à l'action des huiles essentielles de l'ail provenant de cinq régions marocaines.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 53 ci-après. Nous pouvons déduire ainsi que l'effet cytotoxique des huiles essentielles dépendait de la concentration de celles-ci et de la provenance de l'ail. A une concentration de 200  $\mu\text{g/ml}$  d'extrait, nous remarquons une lyse de 70 % de cellules cancéreuses.



**Figure 53: Effet des huiles essentielles d'ail sur la viabilité cellulaire de quatre lignées de cellules cancéreuses**

Ces résultats indiquent que l'ail montre une potentialité significative contre la viabilité et la prolifération de la lignée cellulaire P815 (mastocytome murine).

Comparativement aux autres régions d'études, l'ail provenant de Marrakech (Ait Ourir) est le plus cytotoxique suivi de celui de Tétouan (Bni Hssan) avec des I50 de l'ordre de 31 et 55  $\mu\text{g/ml}$  respectivement. D'une façon générale, les cinq provenances représentent une activité cytotoxique significative contre la lignée cellulaire P815.

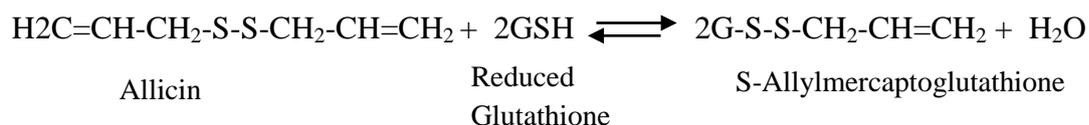
**Tableau 28: Concentration permettant de détruire 50% de la lignée cellulaire P815**

<b>Provenance</b>	<b>IC50 (µg/ml)</b>
Marrakech	31
Tétouan	55
Meknès	90
Fès	136
Ben Hmed	136

Il est évident que l'ail a un effet significatif sur la lignée cellulaire P815 car 75% des cellules cancéreuses se sont révélées mortes avec une dose de 200 µg/ml.

Selon la littérature, l'ail possède une activité anticancéreuse contre plusieurs type de cancer ; Jasamai et *al.*, 2016 a démontré la cytotoxicité de l'ail contre les lignées cellulaires leucémiques avec des IC50 qui varient entre 105 et 455 µg/mL. Dans le même objectif, Islam et *al.*, 2013 a étudié la cytotoxicité de l'ail contre le cancer HeLa, Les résultats ont révélé que 95% des cellules cancéreuses ont été détruites à une dose de 500 µL. De même, l'ail a un effet cytotoxique contre le cancer gingival avec une concentration de 12,5 % (Özan et *al.*, 2013.)

Les mécanismes suivants peuvent être impliqués dans les effets chimio préventifs des composés organosoufrés : (a) Amélioration de l'activité des oxydases à fonctions mixtes spécifiques qui inhibent l'activation des carcinogènes (Brady et *al.*, 1991 ; Chen et *al.*, 2003 ; Reicks et Crankshaw, 1996), (b) induction des enzymes de phase II qui améliorent la détoxification et l'excrétion des carcinogènes potentiels et la réduction de la formation d'adduits à l'ADN (Guyonnet et *al.*, 2001), (c) augmentation de la synthèse du glutathion, un tripeptide endogène thiol qui protège directement les cellules contre les radicaux libres et induction de l'apoptose dans les cellules cancéreuses (Kweon et *al.*, 2003). L'allicine (thiosulfinate de diallyle) qui est le principal composé biologiquement actif dérivé de l'ail et qui se diffuse facilement à travers les membranes cellulaires, exerce ses effets biologiques en réagissant avec les thiols libres dans la cellule. Dans les cellules vivantes, le glutathion réduit (GSH) est le principal thiol libre participant aux réactions d'oxydoréduction cellulaire et à la formation de disulfure mixte. Le GSH est donc la principale cible cellulaire de la réaction à l'allicine (Miron et *al.*, 2008).



### Conclusion

L'activité antioxydante d'ail collecté de différentes régions a été évaluée en utilisant deux méthodes DPPH et ABTS. IL a été montré que tous les extraits ont été en mesure de réduire ces radicaux. Les meilleures capacités antioxydants ont été obtenues par l'ail de Tétouan (Bni Hssan) et Fès (Ain Cheggag). Les résultats des régressions linéaires révèlent que les composés phénoliques totaux étudiés sont fortement corrélés à l'activité antioxydante exercée sur le radical DPPH et ABTS avec un niveau de signification de p-value=0,05 dans un intervalle de confiance de 95 %. Cependant, une telle corrélation n'a pas été établie entre l'activité antioxydante et la teneur en flavonoïdes et en flavonols totaux pour l'ABTS. Pour les thiosulfates, une forte corrélation a été établie entre ces composés et le test ABTS avec  $R^2 = 0,9501$ . Tandis que le coefficient de corrélation entre les thiosulfates et le test DPPH est de l'ordre de 0,7184.

Les extraits aqueux d'ail utilisés dans notre étude, possèdent une activité antibactérienne importante vis-à-vis des trois souches bactériennes dont la souche la plus sensible est *klebsiella pneumoniae*. L'activité inhibitrice des extraits aqueux d'ail dépend de leur concentration, de la région de provenance et de la souche bactérienne. Un faible pouvoir inhibiteur des extraits provenant de Meknès et Bni Hmed a pu être mis en évidence vis-à-vis des souches *staphylococcus aureus* et *E. coli*.

Pour l'activité antifongique, l'extrait aqueux d'ail provenant des cinq régions étudiées révèle une inhibition de la croissance mycélienne de *Fusarium oxysporum* et *Verticillium dahliae* après 24 heures d'incubation. La lecture des résultats après 7 jours d'incubation montre que *Verticillium dahliae* est résistant à l'extrait aqueux ceci est traduit par l'absence totale de la zone d'inhibition. Contrairement aux huiles essentielles qui ont présenté une forte activité antifongique contre les deux champignons en question. L'inhibition manifestée par les extraits d'ail (l'extrait aqueux et l'huile essentielle) est dépendante de sa concentration. En effet, plus on augmente la concentration de ces produits dans le milieu de culture plus le taux d'inhibition de la croissance mycélienne des différents champignons augmente.

Parallèlement, l'ail possède une potentialité significative contre la viabilité et la prolifération de la lignée cellulaire P815 (mastocytome murine). Cette activité s'est avérée dépendante de la concentration des extraits et de la provenance de ceux-ci. Mais d'une façon générale, les cinq provenances représentent une activité cytotoxique significative contre la lignée cellulaire P815.

Par conséquent, nous pouvons conclure que l'ail présente des propriétés nutraceutiques très importantes menant ainsi à son utilisation comme condiment pour produire de nouveaux produits thérapeutiques.

**CHAPITRE III : ETUDE DES CONDITIONS  
THERMODYNAMIQUES DE CONSERVATION  
ET DES CINETIQUES DE SECHAGE**

## **Introduction**

Le séchage par convection, qui consiste à transférer la chaleur aux produits à l'aide d'un courant d'air chaud, en maintenant constante la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air, est la méthode la plus répandue pour le séchage des aliments, tant par la disponibilité de cette technologie que par ses faibles coûts (Lagunas, 2007). Le premier volet dans cette partie consiste à l'étude thermodynamique de l'ail marocain. Les isothermes de sorption sont déterminées par la méthode gravimétrique statique en vue d'optimiser les conditions de stockage et de séchage de l'ail de manière à assurer sa stabilité physico-chimique et microbiologique durant le processus du stockage. La modélisation des courbes de sorption est étudiée et l'équation de la chaleur isostérique de sorption est déterminée. La faisabilité de conservation de l'ail par séchage solaire convectif est étudiée dans le deuxième volet de cette partie. Cette étude a permis de déterminer expérimentalement les cinétiques de séchage du produit étudié.

## **III.1. Matériel et méthodes**

### **III.1.1. Isothermes de sorption**

Les techniques utilisées dans cette partie d'étude sont celles adoptées par LESPAM (Laboratoire d'Energie Solaire et des Plantes Aromatiques et Médicinales) de l'Ecole Normale Supérieure de Marrakech, Maroc.

Les isothermes de sorptions sont obtenues en maintenant l'échantillon sous une pression partielle de vapeur d'eau constante à une température donnée jusqu'à l'équilibre thermodynamique. Ce dernier est atteint lorsque l'on n'observe plus de variation significative de la masse de l'échantillon. Il s'agit de placer les échantillons dans des enceintes hermétiques des solutions de sels saturés : KOH, (MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KCl et (BaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O).

#### **III.1.1.1. Préparation des sels dans les bocaux à une température T donnée**

##### **a. Méthodologie**

Cette étape est très importante pour la détermination des isothermes de sorption. Pour obtenir des meilleurs résultats avec un minimum d'incertitude, il faut préparer à nouveau les solutions saturées des sels car ses derniers après environ six mois d'utilisation deviennent inefficaces car ils ne conservent pas l'humidité relative de l'air ambiant dans le bocal contenant le produit.

Les solutions salines saturées utilisées sont: KOH, (MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KCl et (BaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O). Ces solutions permettent d'obtenir de façon discrète toutes les humidités relatives variant de 0,05 à 0,9.

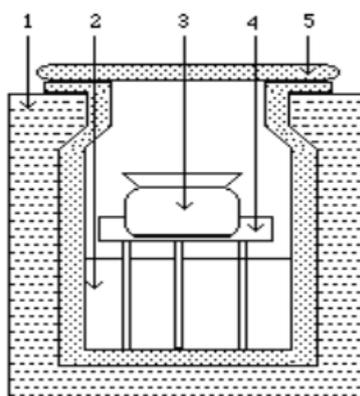
**Tableau 29: Activité des sels en fonction de la température**

Solutions salines	Activités de l'eau a <sub>w</sub>		
	30°C	40°C	50°C
<b>KOH</b>	0,0738	0,0626	0,0572
<b>(MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O)</b>	0,3238	0,3159	0,3054
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,4317	0,4230	0,4091
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	0,7275	0,7100	0,6904
<b>KCl</b>	0,8362	0,8232	0,8120
<b>(BaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O)</b>	0,8980	0,8910	0,8823

- Rincer les bocaux vides préalablement propres par l'eau distillée
- La quantité de l'eau distillée dans chaque bocal dépend du sel (voir tableau 30).

**Tableau 30: Quantités de l'eau distillée (en ml) à mettre dans les bocaux en fonction du sel**

Les sels	KOH	(MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KCl	BaCl <sub>2</sub>
<b>V<sub>(eaux distillées)</sub> en ml</b>	50	60	80	120	140	160



- (2) Bain thermostatée (2) Solution saline saturée (3) Becher pou produit  
 (4) Porte échantillon (5) fermeture étanche

**Figure 54: Bocal théorique utilisé pour les isothermes de sorption**



**Figure 55: Bocal expérimental pour déterminer les isothermes de sorption**

Ces quantités d'eau distillée ont été choisies afin de remplir le quart du bocal, après on suit les étapes décrites ci-dessous pour préparer les sels :

- ✓ Chauffer le bain marie à T souhaitée +10°C.
- ✓ Ajouter du sel dans le bocal, tout en agitant, jusqu'à saturation (apparition d'une bouillie de cristaux imprégnés de solution saturée, la phase liquide affleure à peine la surface des cristaux).
- ✓ Laisser la température augmenter jusqu'à T +20°C.
- ✓ Eteindre la plaque chauffante.
- ✓ Remplacer une quantité d'eau chaude du bain marié par l'eau distillée froide jusqu'à ce que la température baisse à T -20°C.
- ✓ Laisser agiter, ajouter du sel si la solution n'est pas saturée.
- ✓ Chauffer à nouveau la solution jusqu'à T+20°C.
- ✓ Mettre le bocal 24h avant d'introduire le produit dans le bain thermostaté fixé à T pour qu'il puisse s'adapter avec cette température du travail.

Le dispositif expérimental consiste en une série de 6 bocaux à ouverture étanche remplis avec des solutions de sels saturés permettant d'obtenir à l'intérieur des bocaux une humidité relative qui varie entre 5 et 90%. Ces bocaux comportent des portes échantillons sur lesquels sont placés les échantillons qui restent donc dans une ambiance stabilisée en température et en hygrométrie. Pour les flacons où  $A_w > 60\%$  (c'est-à-dire  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ , et  $\text{BaCl}_2$ ) qui donne une activité de l'eau très importante devant celles de  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et  $\text{MgCl}_2$ , ils sont munis d'un

couvercle de protection contre les gouttelettes condensées en évitant ainsi toute ré-humidification des échantillons.



**Figure 56: Couvercle utilisé contre la condensation**

L'expérience est réalisée pour trois températures 30, 40 et 50 °C. Le suivi des pertes de masse pour la désorption et le gain de masse pour l'adsorption est assuré par une balance de précision  $\pm 0,001$  g. L'équilibre hygroscopique est obtenu lorsque l'échange entre le produit et l'air ambiant est terminé. Dès que les masses humides sont déterminées, les échantillons sont introduits dans une étuve à 105°C pendant 24h afin de déterminer leurs masses sèches. Le produit subit un pré séchage pour subir le phénomène d'adsorption. Le pré séchage est réalisé dans une étuve portée à une température de 50°C et ceci jusqu'à déshydratation maximale du produit.

La connaissance de la masse humide et de la masse sèche du produit avant et après le séchage dans l'étuve, nous permet de calculer la teneur en eau d'équilibre.

Soit  $M_h$  la masse du produit à l'équilibre,  $M_s$  sa masse sèche et  $M_{eau}$  la quantité d'eau qu'elle contient.

Par définition on a :

$$M_h = M_s + M_{eau}$$

La teneur en eau d'équilibre est définie par l'équation suivant :

$$X_{eq} = \frac{(M_h - M_s)}{M_s}$$

### III.1.2. Séchage solaire convectif

#### III.1.2.1. Description du système de séchage

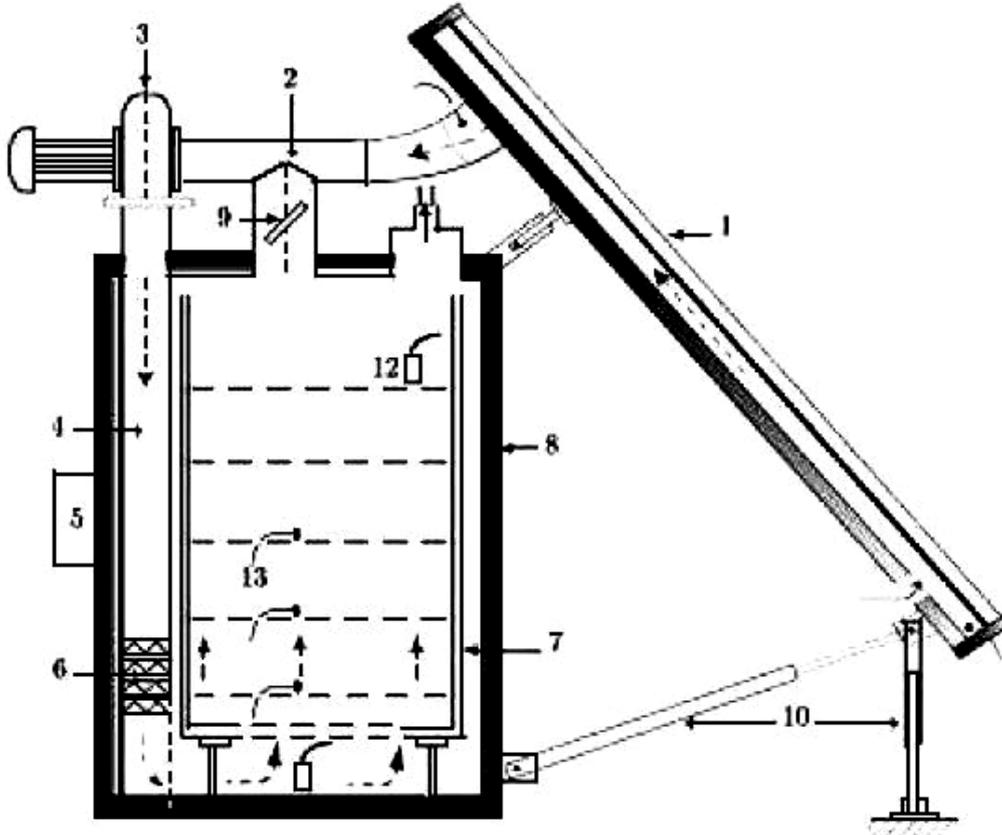
Le système du séchage étudié est un séchoir solaire à couches minces indirect partiellement solaire fonctionnant en convection forcée et muni d'un appoint électrique. Il s'agit d'un système sans stockage et avec recyclage total ou partiel d'air (Kouhila, 2001).

Ce système est constitué de:

- un capteur solaire à simple circulation et à simple vitrage, de surface  $2,5 \text{ m}^2$ , incliné de  $31^\circ$  par rapport au plan horizontal et orienté plein sud. Les dimensions de l'isolateur sont : longueur : 2,5 m, largeur : 1 m, distance absorbeur-isolant : 0,025 m, distance absorbeur-vitre : 0,02 m et épaisseur de l'isolant : 0,05 m ;
- une conduite d'aspiration aéraulique constituée d'un tunnel de section parallélépipédique. Un double T (constitué de deux T emboîtés) de recyclage permet la recirculation totale ou partielle de l'air sortant de l'armoire du séchage après la traversée de toutes les claies. Le double T comporte un registre (vanne) papillon pour régler le débit d'air,
- une armoire du séchage de hauteur 1,40 m, de profondeur 0,90 m et de largeur 0,50 m
- un ventilateur centrifuge ( $300 \text{ m}^3/\text{h}$  ; 80 mm CE, 220 V), autorisant une vitesse théorique de 1,7 m/s, avec en amont un étranglement qui permet de varier le débit d'air de 50 à  $300 \text{ m}^3/\text{h}$ ;
- un thermorégulateur de gamme 0-99°C et de précision  $1,5^\circ\text{C}$  relié à une sonde de platine PT 100 agissant sur le chauffage d'appoint électrique. L'air préalablement chauffé dans un capteur solaire plan à simple circulation est aspiré par l'intermédiaire d'un ventilateur centrifuge à travers le conduit aéraulique qui le propulse à travers une enceinte de séchage dans laquelle sont disposés les produits à sécher. Dans cette enceinte, l'air traverse les claies suivant une direction normale à leur surface. Un appoint en énergie électrique est mis à l'entrée de l'enceinte de séchage afin d'assurer une température de consigne constante. À la sortie du séchoir, l'air est soit évacué vers l'extérieur, soit recyclé à travers le conduit d'aspiration. On laisse le système se stabiliser avant d'introduire le produit dans la claie de séchage. Dès ce moment, on commence à suivre la variation de la masse du produit en faisant des pesées statiques d'une durée de 30s. L'intervalle du temps séparant les mesures successives des essais

est de 10 min au début de l'opération. Au fur et à mesure que la masse diminue, on augmente cet intervalle qui atteint une heure à la fin de l'expérience.

A la fin de chaque expérience, on procède à l'étuvage du produit séché à 105 °C pendant 24 h pour déterminer sa masse sèche  $M_s$ .



**Figure 57: Coupe schématique du séchoir solaire indirect (LESPAM, ENS Marrakech)**

(1) Insolateur, (2) Conduite de ventilation, (3) Ventilateur, (4) Conduite d'aspiration, (5) Boîte de commande, (6) Appoint électrique, (7) Etages, (8) Armoire de séchage, (9) Volet d'air, (10) Entrée d'air, (11) Sortie d'air, (12) Sonde d'humidité, (13) Thermocouple

### III.1.2.2. Protocole expérimental

Dans ce travail, les expériences de séchage solaire convectif des gousses d'ail découpées en couche mince de 1 mm sont effectuées pour cinq températures (40, 50, 60, 70 et 80 °C) et pour un débit d'air asséchant de 300m<sup>3</sup>/h. Les courbes expérimentales obtenues ont montré une allure de séchage décroissante. A la fin de chaque expérience, on procède à l'étuvage du produit séché à 105 °C pendant 24 h pour déterminer sa masse sèche  $M_s$ .



**Figure 58: Gousses d'ail**



**Figure 59: Découpage des gousses d'ail**



**Figure 60: Gousses d'ail découpées en tranches de 1 mm**

Nous utilisons le séchoir en fixant les conditions d'entrée d'air. Les échantillons sont pesés d'une manière uniforme et régulièrement réparties en couche mince sur la première claie de la chambre du séchage. La durée des manipulations entre la préparation du produit, le chargement du séchoir et la mise en route des mesures doit être réduite au strict minimum, d'autant plus que les échantillons sont minces et sèchent rapidement. Afin d'assurer une meilleure stabilité des conditions du séchage et une homogénéisation de la température à l'intérieur du séchoir, l'ensemble de l'appareillage doit fonctionner au moins une demi-heure avant l'introduction de la claie chargée dans la chambre du séchage.

Pour suivre la perte de masse du produit au cours du séchage, nous avons effectué les pesées des claies à l'extérieur du séchoir, l'intervalle du temps de pesée des claies est de 10 min pendant le début de l'expérience et il atteint une heure à la fin à l'aide d'une balance de précision 0,01g. La durée de pesée est de l'ordre de 30 à 60 s et elle est déduite du temps total de séchage du produit. La mesure à l'instant  $t$  nous donne la masse humide du produit  $M_h(t)$ . L'expérience du séchage est arrêtée lorsque trois mesures successives de la masse de la claie

affichent une différence de l'ordre de 0,01 g. Tous les scénarios expérimentaux sont réalisés pour un débit d'air de 300 m<sup>3</sup>/h.

On procède ensuite à la déshydratation du produit dans une étuve à 105°C pendant 24 h dans le but de déterminer la masse sèche ( $M_s$ ) du produit. La teneur en eau en base sèche à un instant  $t$  est définie par:  $X(t) = (M_h(t) - M_s) / M_s$  (kg eau/kg MS).

La teneur en eau finale est une caractéristique du produit. C'est la valeur optimale pour laquelle le produit ne se détériore pas et garde ses qualités nutritionnelles et organoleptiques (forme, texture, couleur, odeur et huiles essentielles).

a. Paramètres de mesure

#### ***a.1. Mesure des masses humides et sèches du produit***

Les masses humides du produit, sont effectuées au moyen d'une balance électronique à affichage numérique, de précision de  $\pm 0,01$ g.

#### ***a.2. Mesure de l'humidité relative (HR %)***

Au cours des mesures de la masse du produit pendant les essais du séchage, on a mesuré l'humidité relative en utilisant un hygromètre.

#### ***a.3. Mesure de la température***

Nous avons également effectué des mesures de la température de l'air pendant les essais du séchage à l'aide d'un thermomètre.

### **III.1.2.3. Ajustement de la courbe de séchage**

L'ajustement des courbes de séchage solaire consiste à élaborer une fonction vérifiant l'équation :  $X^* = f(t)$  dite équation caractéristique de séchage. Vu la complexité des phénomènes intervenant lors du processus de séchage, on relève dans la littérature une abondance de modèles mathématiques sous forme de relations empiriques ou semi empiriques pour décrire les courbes de cinétiques de séchage. Les équations de ces modèles expriment l'évolution au cours de séchage de la teneur en eau réduite en fonction du temps. Ces formules contiennent des constantes qui sont ajustées pour faire concorder les prévisions théoriques avec les courbes expérimentales de séchage. Par conséquent, elles sont valables

seulement dans le domaine d'investigation expérimentale pour lequel elles ont été établies (Kechaou, 2000; Lahsasni et al., 2002).

Le tableau 31 regroupe quelques équations empiriques rapportées dans la littérature pour décrire la courbe de séchage solaire en couche mince d'un produit.

Le choix du modèle approprié est basé sur les paramètres suivant :

(r) : coefficient de corrélation maximal

$\chi^2$  : X<sub>i</sub>-carré réduit

Ces paramètres sont définis par la formule suivante :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{pre,i}^* - x_{exp,i}^*)^2}{N - n}$$

$x_{pre,i}^*$  : Taux d'humidité prédit par le modèle

$x_{exp,i}^*$  : Taux d'humidité expérimental

$N$  : Nombre de données expérimentales

$n$  : Nombre de variables dans chaque modèle

**Tableau 31: Equations caractéristiques du séchage**

Nom du modèle	L'équation du modèle
<b>Newton</b>	$X^* = \exp(-kt)$
<b>Page</b>	$X^* = \exp(-kt^n)$
<b>Henderson and Pabis</b>	$X^* = a \exp(-kt)$
<b>Logarithmique</b>	$X^* = a \exp(-kt) + c$
<b>Midilli-Kucuk</b>	$X^* = a \exp(-kt^n) + bt$

Où a, b, c et k désignent les coefficients des modèles.

## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Isothermes de sorption

La connaissance de la masse humide et de la masse sèche du produit avant et après le séchage dans l'étuve, nous permet de calculer la teneur en eau d'équilibre.

Soit  $M_h$  la masse du produit à l'équilibre,  $M_s$  sa masse sèche et  $M_{eau}$  la quantité d'eau qu'elle contient.

Par définition on a : 
$$M_h = M_s + M_{eau}$$

La teneur en eau d'équilibre est définie par l'équation suivant :

$$X_{eq} = \frac{(M_h - M_s)}{M_s}$$

L'application de cette équation nous permet d'obtenir les résultats pour la désorption de l'ail marocain.

**Tableau 32: Teneurs en eau d'équilibre de désorption pour l'ail marocain**

	30°C		40°C		50°C	
	$a_w$	$X_{eq}$	$a_w$	$X_{eq}$	$a_w$	$X_{eq}$
<b>KOH</b>	0,0738	7,5878	0,0626	5,7525	0,0572	3,6667
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,3238	9,4941	0,3159	7,6857	0,3054	6,3133
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,4317	11,9259	0,423	9,6141	0,4091	8,0683
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	0,7275	26,1606	0,71	24,3536	0,6904	21,7326
<b>KCl</b>	0,8362	42,0	0,8232	38,3750	0,812	35,4352
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	0,898	52,1036	0,891	48,4916	0,8823	43,3288

$a_w$  : Valeurs standards des activités de l'eau  $a_w$

$X_{eq}$  : Teneurs en eau d'équilibre calculé par la formule suivante : 
$$X_{eq} = \frac{M_h - M_s}{M_s} * 100$$

$M_h$  : masse humide

$M_s$  : masse sèche

Pour l'adsorption, nous avons suivi les mêmes démarches sauf que les échantillons sont préalablement séchés à 50°C pendant 72 h.

**Tableau 33: Teneurs en eau d'équilibre d'adsorption pour l'ail marocain**

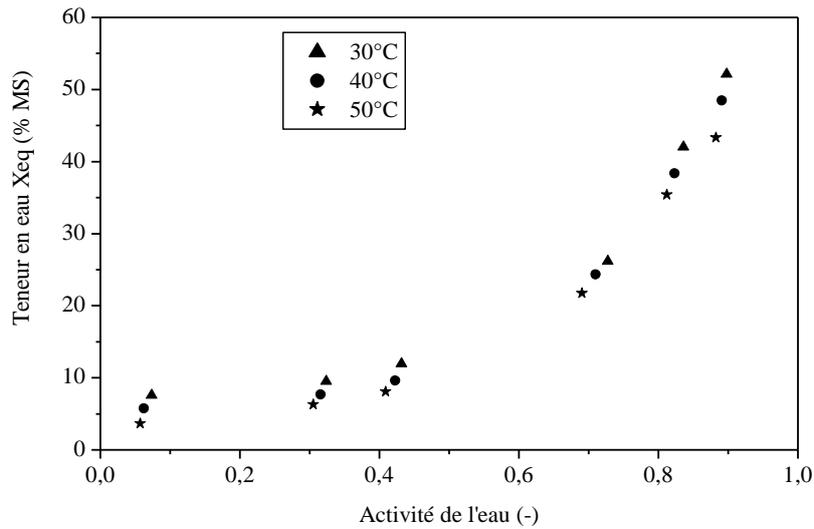
	30 <sup>0</sup> C		40 <sup>0</sup> C		50 <sup>0</sup> C	
	a <sub>w</sub>	X <sub>eq</sub>	a <sub>w</sub>	X <sub>eq</sub>	a <sub>w</sub>	X <sub>eq</sub>
<b>KOH</b>	0,0738	5,2469	0,0626	4,0476	0,0572	3,3100
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,3238	6,8789	0,3159	6,0939	0,3054	5,1029
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,4317	9,4640	0,423	8,6146	0,4091	6,9579
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	0,7275	23,3060	0,71	19,8354	0,6904	17,8172
<b>KCl</b>	0,8362	38,0105	0,8232	34,3697	0,812	31,2046
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	0,898	47,7218	0,891	44,2573	0,8823	41,2521

a<sub>w</sub> : Valeurs standards des activités de l'eau a<sub>w</sub>

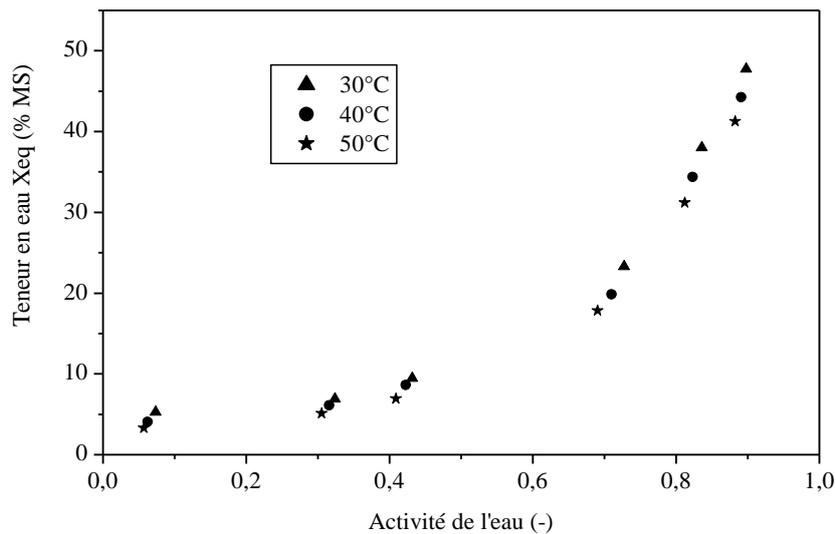
X<sub>eq</sub> : Teneurs en eau d'équilibre calculé par la formule suivante :  $X_{eq} = \frac{M_h - M_s}{M_s} * 100$

L'équilibre hygroscopique pour la désorption et l'adsorption de l'ail marocain est atteint au bout de huit jours. Cette durée dépend de la nature du produit, des solutions salines utilisées et de la température du bain thermostaté.

Les figures 61, 62 montrent que l'isotherme de sorption est bien de type II.



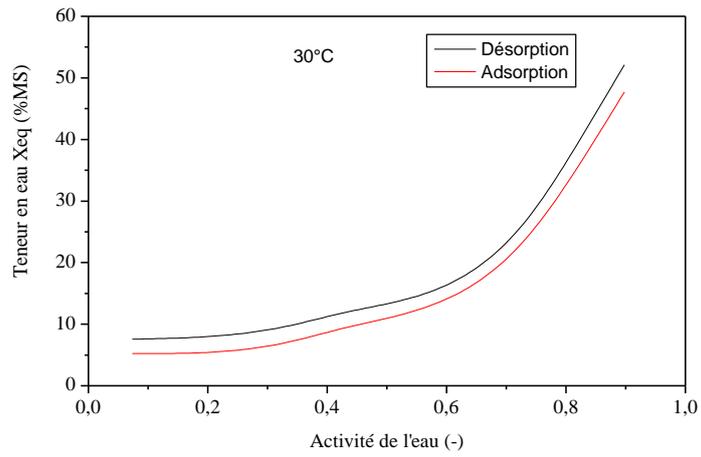
**Figure 61: Influence de la température sur les isothermes de désorption**



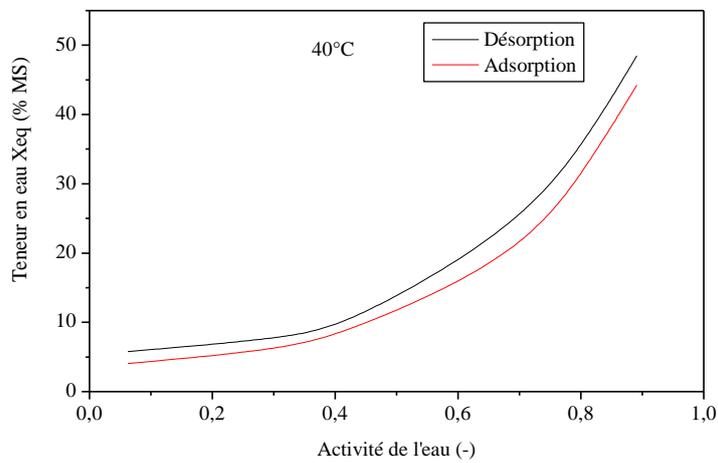
**Figure 62: Influence de la température sur les isothermes d'adsorption**

Les figures 61 et 62 montrent respectivement les résultats expérimentaux obtenus pour la désorption et pour l'adsorption pour les températures 30, 40 et 50°C.

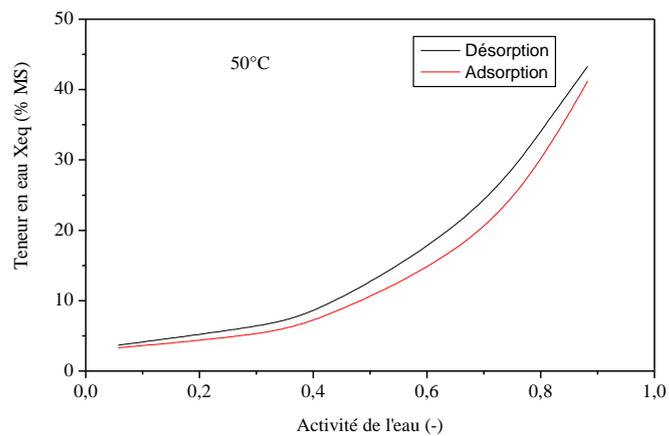
La courbe d'absorption ne se superpose pas avec la courbe de désorption, mettant en évidence le phénomène d'hystérésis (figures 63, 64, 65). L'isotherme de l'humidification (adsorption) est inférieure à celle de la déshydratation (désorption). Les résultats expérimentaux montrent que la courbe qui regroupe la désorption et l'adsorption est une courbe qui montre phénomène d'hystérésis.



**Figure 63: Cycle d'hystérésis à  $\theta = 30^\circ\text{C}$**



**Figure 64: Cycle d'hystérésis à  $\theta = 40^\circ\text{C}$**



**Figure 65: Cycle d'hystérésis à  $\theta = 50^\circ\text{C}$**

### III.2.1.1. Modélisation des isothermes de sorption

De nombreux modèles existent dans la littérature pour décrire la relation graphique entre la teneur en eau d'équilibre, l'humidité relative d'équilibre et parfois la température (pour les modèle empirique). Certaines de ces équations mathématiques se basent sur un modèle théorique d'adsorption (tels que les modèles de BET et GAB), semi-théoriques (comme ceux de Henderson Thompson et de Pfof Chung), alors que d'autres sont de nature empirique (Modèles d'Oswin, Peleg et de Smith). Ces modèles mathématiques sous forme empirique reposant sur des bases plus ou moins physiques décrivent la relation entre la teneur en eau d'équilibre, l'humidité relative d'équilibre et la température. Un inconvénient de ces relations est qu'elles ne sont pas applicables sur toute la gamme des humidités relatives (Benhamou, 2010).

Pour le cas de l'ail marocain, nous avons utilisé six modèles qui décrivent mieux les isothermes de sorption. Le tableau 34 décrit ces six modèles.

Le but de la modélisation est de déterminer le ou les modèles les plus adéquats pour la description des isothermes de sorption de notre produit.

Pour la modélisation, nous avons utilisé le logiciel informatique CurveExpert 1.4.

Les modèles sont comparés en se basant sur le coefficient de corrélation ( $r$ ) donné par le logiciel CurveExpert 1.4, l'erreur moyenne relative (EMR) et l'erreur standard de la teneur en eau du produit (ESM).

Le meilleur modèle sera celui présentant la plus grande valeur de ( $r$ ), les plus faibles valeurs de (EMR) et de (ESM). Ces paramètres statistiques sont définis comme suit:

$$r = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_{eqi,pre} - \bar{X}_{eqi,exp})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_{eqi,exp} - \bar{X}_{eqi,exp})^2}}$$

La teneur en eau moyenne expérimentale est définie par :

$$\bar{X}_{eqi,exp} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{eqi,pre}$$

$$ESM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre})^2}{d_f}}$$

$$EMR = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre}}{X_{eqi,exp}} \right|$$

Avec :

$X_{eqi,exp}$  :  $i^{\text{ème}}$  teneur en eau expérimentale d'équilibre

$X_{eqi,pre}$  :  $i^{\text{ème}}$  teneur en eau prédite d'équilibre

**Tableau 34: les modèles utilisés pour les isothermes de sorption**

Auteurs	Equation du modèle	Références
GAB	$X_{eq} = \frac{ABC a_w}{(1 - B a_w)(1 - B a_w + B C a_w)}$ $B = B_0 \exp\left(\frac{h_1}{RT}\right), C = C_0 \exp\left(\frac{h_2}{RT}\right)$	Van den Berg, 1984
Peleg	$X_{eq} = A(a_w)^C + B(a_w)^D$	Peleg, 1993
Enderby	$X_{eq} = \left\{ \frac{A}{(1 - B a_w)} + \frac{C}{(1 - D a_w)} \right\} a_w$	Popovski et al., 2004
LESPAM	$X_{eq} = A \exp\left(\frac{B a_w}{\theta}\right) + C$	Idlimam, 2008
Chung-Pfost	$X_{eq} = \frac{1}{n} \{ \ln(k) - \ln\{-\ln(H_r)\} \}$	Chung and Pfos, 1967
Oswin	$X_{eq} = K \left\{ \frac{H_r}{1 - H_r} \right\}^n$	Oswin, 1946
<p><math>X_{eq}</math> : teneur en eau d'équilibre (en % MS), <math>a_w</math> : humidité relative d'équilibre en décimal</p> <p>A, B, C, D et k : coefficients des modèles, <math>C_0</math> et <math>B_0</math> : constantes de GAB</p> <p><math>h_1</math> : chaleur de condensation de la vapeur d'eau pure (kJ/mol)</p> <p><math>h_2</math> : chaleur intégrale de sorption des couches d'eau supplémentaire (kJ/mol)</p> <p>R : constante des gaz parfaits (<math>J. mol^{-1}. K</math>), <math>\theta</math> température exprimée en °C</p>		

**Tableau 35: Valeurs des paramètres des modèles utilisés ainsi que leurs caractéristiques statistiques**

Modèle	Paramètres	Désorption			Adsorption		
		30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
<b>GAB</b>	<b>θ (°C)</b>						
	<b>A</b>	8,4799	10,9615	19,3173	9,5101	9,1518	10,1881
	<b>B</b>	0,9379	0,8931	0,7928	0,9098	0,9133	0,8987
	<b>C</b>	34,7286	2,8309	0,9365	3,1172	2,4242	1,4410
	<b>R</b>	0,9946	0,9929	0,9933	0,9943	0,9948	0,9955
	<b>ESM</b>	2,4964	2,7483	2,4692	2,4434	2,1783	1,8995
	<b>EMR</b>	9,8093	16,5713	17,1995	16,0287	15,4605	15,9361
<b>Peleg</b>	<b>A</b>	67,1499	7,9440	5,3458	8,4738	8,5154	60,3284
	<b>B</b>	1,1099	63,7263	58,7399	63,4032	61,7111	6,2998
	<b>C</b>	4,4538	0,1161	0,0457	0,1875	0,2715	4,2828
	<b>D</b>	0,1472	3,8492	3,3448	4,3485	4,5743	0,1976
	<b>R</b>	0,9994	0,9999	0,9995	0,9995	0,9991	0,9998
	<b>ESM</b>	0,9786	0,4424	0,7893	0,8475	1,0854	0,5309
	<b>EMR</b>	2,3494	0,7488	6,1369	3,0852	3,9533	2,3716
<b>Enderby</b>	<b>A</b>	16,3765	7,7309	7,3291	6,7778	6,0461	5,4891
	<b>B</b>	3030727398,7300	0,8041	0,8010	0,8305	0,8506	0,8690
	<b>C</b>	10,4724	7,7309	7,3291	6,7778	6,0461	5,4891
	<b>D</b>	0,8932	0,8041	0,8010	0,8304	0,8506	0,8690
	<b>R</b>	0,9975	0,9919	0,9932	0,9931	0,9940	0,9954
	<b>ESM</b>	2,0816	3,5942	3,0247	3,3023	2,8726	2,3588
	<b>EMR</b>	7,0311	17,8893	17,0955	17,6099	19,1676	16,7807
<b>LESPAM</b>	<b>A</b>	0,6282	0,9491	1,2824	0,6528	0,5942	0,5839
	<b>B</b>	143,3878	117,3089	158,1399	140,6191	190,2580	190,2736
	<b>C</b>	6,6705	4,1002	2,3303	4,2016	3,4875	2,7333
	<b>R</b>	0,9993	0,9996	0,9987	0,9995	0,9989	0,9996
	<b>ESM</b>	0,8916	0,6593	1,0877	0,7441	0,9886	0,5332
	<b>EMR</b>	1,8629	2,8643	4,7256	2,7060	4,0361	2,6496
<b>Chung-Pfost</b>	<b>A</b>	0,0543	0,0550	0,0582	0,0568	0,0598	0,0617
	<b>B</b>	1,6620	1,5516	1,5270	1,4823	1,4605	1,4136
	<b>R</b>	0,9898	0,9928	0,9936	0,9913	0,9871	0,9874
	<b>ESM</b>	3,0586	2,4531	2,1374	2,6999	3,0461	2,8478
	<b>EMR</b>	8,6655	9,6910	10,2526	10,6644	10,9981	13,0270
<b>Oswin</b>	<b>A</b>	15,8465	14,2339	13,0439	13,0029	11,7066	10,5667
	<b>B</b>	0,5564	0,5969	0,6180	0,6109	0,6455	0,6884
	<b>R</b>	0,9920	0,9923	0,9901	0,9935	0,9941	0,9946
	<b>ESM</b>	2,6329	2,4730	2,5937	2,2592	2,0087	1,8132
	<b>EMR</b>	14,4806	16,8031	17,5484	15,9671	15,5662	16,9894

D'après le tableau 35, le modèle LESPAM est le meilleur modèle qui décrit bien l'ensemble des isothermes de sorption pour l'ail marocain. Avec des valeurs de coefficient de corrélation R de 0,9996 et 0,9995, et une erreur moyenne relative EMR de 1,8629 et 2,6496 et une erreur standard de la teneur en eau du produit ESM de 0,6593 et 0,5332 pour la désorption et l'adsorption respectivement.

### III.2.1.2. Enthalpie et entropie différentielle

La chaleur iso stérique nette  $q_{st}$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est-à-dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater.

#### *La chaleur isostérique de sorption*

La chaleur isostérique  $Q_{st}$  (kJ.mol<sup>-1</sup>), appelée aussi enthalpie différentielle de sorption est l'énergie nécessaire pour libérer les molécules d'eau liée du squelette solide. Cette énergie n'apparaît que dans le domaine hygroscopique et ne devient significative au regard de l'énergie d'évaporation que pour de très faibles teneurs en eau.

D'une manière générale, la vaporisation d'une molécule d'eau nécessite une chaleur égale à la somme de la chaleur latente de vaporisation de l'eau pur  $L_v$  et de la chaleur isostérique nette de sorption  $q_{st}$ . Donc on peut écrire :

$$Q_{st} = q_{st} + L_v$$

Avec:

$Q_{st}$  : Chaleur isostérique de sorption (kJ.mol<sup>-1</sup>).

$L_v$  : Chaleur latente de vaporisation (kJ.mol<sup>-1</sup>).

La chaleur isostérique de sorption nette peut être calculée à partir d'une relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron. Cette relation nécessite à déterminer les isothermes à différentes températures afin de calculer la variation logarithmique de l'humidité relative en fonction de l'inverse de la température, pour une teneur en eau d'équilibre fixée.

L'équation de l'isostères de sorption est donnée par la formule de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{Q_{st} - L_v}{R} = - \frac{q_{st}}{R}$$

Avec :

T : la température absolue en Kelvin (K).

R : est la constante des gaz parfaits (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K)

On intègre cette équation :

$$d \ln(a_w) = -\frac{q_{st}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln(a_w) = -\frac{q_{st}}{R} \frac{1}{T} + \text{cte}$$

cte: Constante d'intégration.

L'entropie mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, plus ses éléments sont désordonnés.

L'entropie différentielle et la chaleur isostérique nette d'adsorption sont calculées à partir des isostères d'adsorption c'est-à-dire la courbe donnant  $-\ln(a_w)$  en fonction de  $1/T$  à une teneur en eau constante à R près.

L'entropie différentielle et la chaleur isostérique nette sont reliées avec l'équation :

$$(1) \Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T}$$

Avec :

$\Delta G$  (kJ. mol<sup>-1</sup>) : La variation de l'énergie libre

Or :  $(2) \Delta G = RT \ln(a_w)$

En substituant l'équation (1) dans l'équation (2) et en arrangeant le résultat, nous obtenons :

$$\ln(a_w) = \frac{-q_{st}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

Cette équation est une droite de la forme  $y = ax + b$  ( $a = -\frac{q_{st}}{R}$ ,  $b = \frac{\Delta S}{R}$ ) et permet de déterminer la chaleur isostérique nette et l'entropie différentielle en traçant  $-\ln(a_w)$  en fonction de  $1/T$ , dans ce cas, la chaleur isostérique nette représente la pente  $a$  multipliée par la constante du gaz parfait R. Idem pour l'entropie différentielle.

$$q_{st} = a.R \quad \text{et} \quad \Delta S = b.R$$

Dans le cas de l'ail marocain, nous avons déterminé l'activité de l'eau pour trois valeurs de température ( $\theta = 30^{\circ}\text{C}, 40^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}$ ) à  $X_{eq}$  fixée pour le cas de désorption et de l'adsorption.

Voir les deux tableaux 36 et 37.

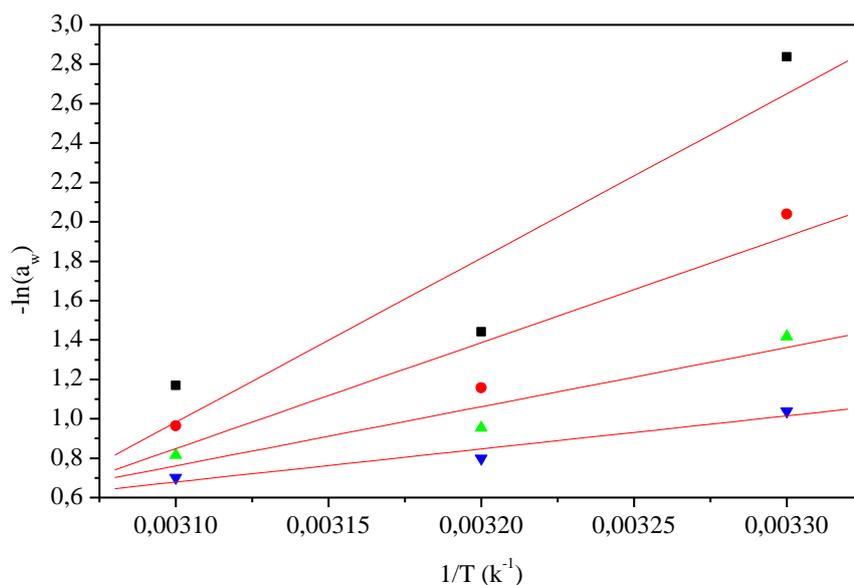
**Tableau 36: Activités de l'eau à la température T pour une teneur en eau fixée pour la désorption**

Désorption	$X_{eq}$	6	8	10	12
$\theta = 30^{\circ}\text{C}$	$a_w$	0,0586	0,1301	0,2426	0,3540
$\theta = 40^{\circ}\text{C}$	$a_w$	0,2368	0,3144	0,3857	0,4497
$\theta = 50^{\circ}\text{C}$	$a_w$	0,3105	0,3816	0,4425	0,4954

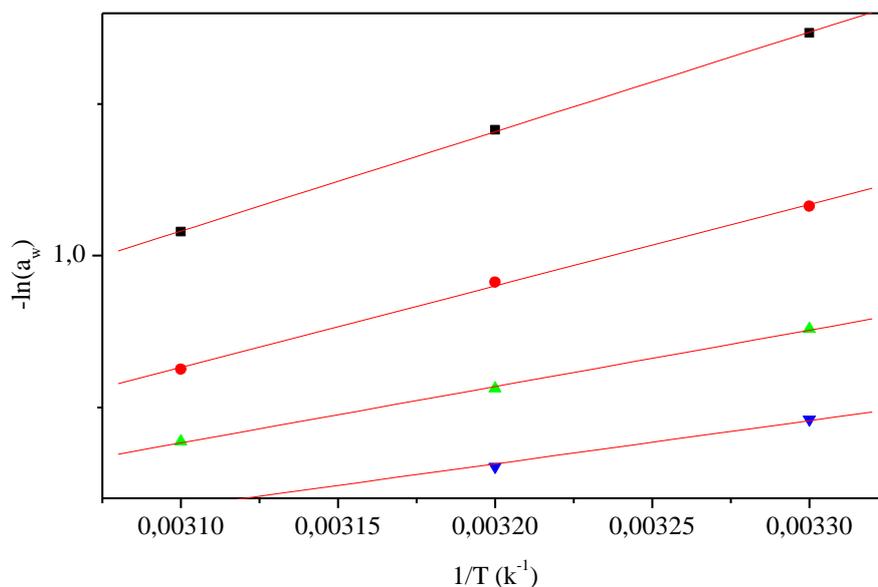
**Tableau 37: Activités de l'eau à la température T pour une teneur en eau fixée pour l'Adsorption**

Adsorption	$X_{eq}$	6	8	10	12
$\theta = 30^{\circ}\text{C}$	$a_w$	0,2548	0,3391	0,4152	0,4818
$\theta = 40^{\circ}\text{C}$	$a_w$	0,2990	0,3843	0,4581	0,5208
$\theta = 50^{\circ}\text{C}$	$a_w$	0,3537	0,4436	0,5000	0,5556

En utilisant les valeurs des deux tableaux, on trace dans le même graphe pour la désorption et l'adsorption la fonction  $-\ln(a_w) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour  $X_{eq}$  fixée.



**Figure 66: Isostères de désorption pour l'ail marocain**



**Figure 67: Isostères d'adsorption pour l'ail marocain**

La détermination de la chaleur isostérique  $q_{st}$  et l'entropie  $\Delta S$  et a été réalisée par le logiciel origin 6.1 à l'aide de la fonction Analysis en cliquant sur Fit linear. Les tableaux 38 et 39 regroupent les résultats obtenus pour la désorption et l'adsorption respectivement.

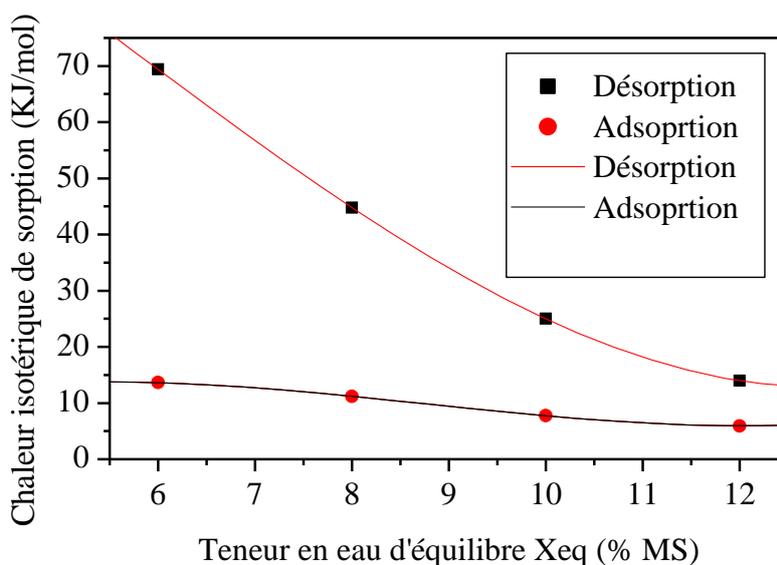
**Tableau 38: Chaleurs isostériques et entropies différentielles de désorption**

Désorption	$X_{eq}$	6	8	10	12
	$q_{st}(kJ.mol^{-1})$	69,387	44,7753	25,0082	13,9792
	$\Delta S(J.mol^{-1}.K^{-1})$	206,935	131,7428	71,1953	37,6889

**Tableau 39: Chaleurs isostériques et entropies différentielles d'adsorption**

Adsorption	$X_{eq}$	6	8	10	12
	$q_{st}(kJ.mol^{-1})$	13,6493	11,1821	7,7313	5,9308
	$\Delta S(J.mol^{-1}.K^{-1})$	33,6539	27,8768	18,2148	13,5143

On trace la courbe  $q_{st} = f(X_{eq})$  :



**Figure 68: Chaleurs isostériques nettes d'adsorption et de désorption en fonction de la teneur en eau d'équilibre**

Les chaleurs isostériques de désorption et d'adsorption de l'eau ont été corrélées avec la teneur en eau d'équilibre du produit par les relations empiriques suivantes :

### III.2.1.3. Corrélation empirique de la chaleur isostérique nette de l'ail marocain

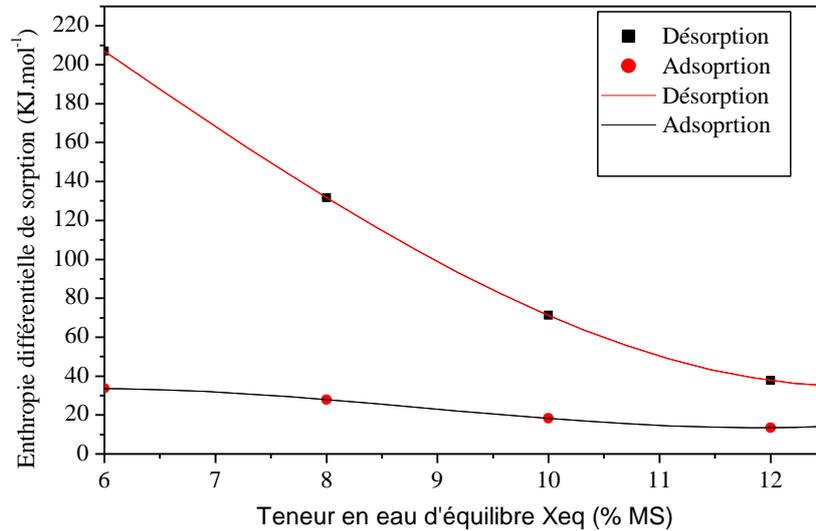
Désorption :  $q_{st} = 133,3546 - 5,53434X_{eq} - 1,34118X_{eq}^2 + 0,081111X_{eq}^3$

Avec :  $R=1$   $ESM=0$

$$\text{Adsorption} : q_{st} = -11,1897 + 10,80381X_{eq} - 1,4399X_{eq}^2 + 0,05487X_{eq}^3$$

$$R=1 \quad \text{ESM}=0$$

On fait exploiter les valeurs des tableaux 38 et 39 et on trace  $\Delta S = f(X_{eq})$ ,



**Figure 69: Entropie différentielle de sorption en fonction de la teneur en eau d'équilibre**

#### III.2.1.4. Corrélation empirique de l'entropie différentielle de sorption

Les valeurs obtenues expérimentalement sont corrélées, avec un coefficient de détermination voisin de l'unité, par les polynômes suivants :

$$\text{Désorption: } \Delta S = 396,41747 - 14,67231X_{eq} - 4,36755X_{eq}^2 + 0,25826X_{eq}^3$$

$$\text{Avec :} \quad R=1 \quad \text{ESM}=0$$

$$\text{Adsorption: } \Delta S = -60,7882 + 38,55842X_{eq} - 4,90881X_{eq}^2 + 0,1843X_{eq}^3$$

$$\text{Avec :} \quad R=1 \quad \text{ESM}=0$$

Les courbes montrent que lorsque la teneur en eau augmente, la chaleur isostérique nette et l'entropie différentielle ( $\Delta S$ ) de sorption diminuent.

#### III.2.1.5. Théorie de compensation

Le processus de compensation enthalpie-entropie manifeste thermodynamiquement la structuration-déstructuration de l'eau. La compensation enthalpie-entropie concerne la

catalyse hétérogène, la diffusion dans les métaux, dans les cristaux ioniques et dans les polymères amorphes, la conduction dans les semi-conducteurs amorphes, les équilibres de phases entre des phases hydrophobes et hydrophiles et entre des phases fluides à multi composants.

La connaissance du changement de la chaleur isostérique, et donc aussi du changement d'entropie différentielle, calculé à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz, est intéressante car elle offre un niveau d'information supplémentaire pour caractériser l'association de deux molécules. Des systèmes peuvent en effet être caractérisés par des constantes d'affinité de même valeur, et donc par la même différence d'énergie libre  $+\Delta G$ , mais avoir des contributions enthalpiques et entropiques fort différentes, ce qui suggère que des facteurs différents sont responsables de la stabilisation du produit.

Ces relations sont extrêmement importantes car elles établissent des liens entre les données obtenues par les méthodes de modélisation moléculaires et les grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes ligands-récepteurs. À l'heure actuelle, nous ne pouvons pas calculer les valeurs des constantes d'affinité qui dépendent de l'énergie libre ( $\Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T}$ ) et donc des contributions enthalpiques  $q_{st}$  et entropiques  $\Delta S$ . Cette caractéristique thermodynamique, appelée compensation enthalpie/entropie est un phénomène quasi-général des réactions en solutions aqueuses.

Selon la théorie de compensation, le rapport linéaire entre l'enthalpie et l'entropie pour une réaction spécifique est donné par :

$$q_{st} = T_{\beta} \Delta S + \Delta G_{\beta} \quad (1)$$

La figure 70 met en évidence cette théorie de compensation pour les plantes médicinales. Selon cette théorie, le rapport linéaire entre l'enthalpie et l'entropie pour une réaction spécifique est donné par l'équation (1).

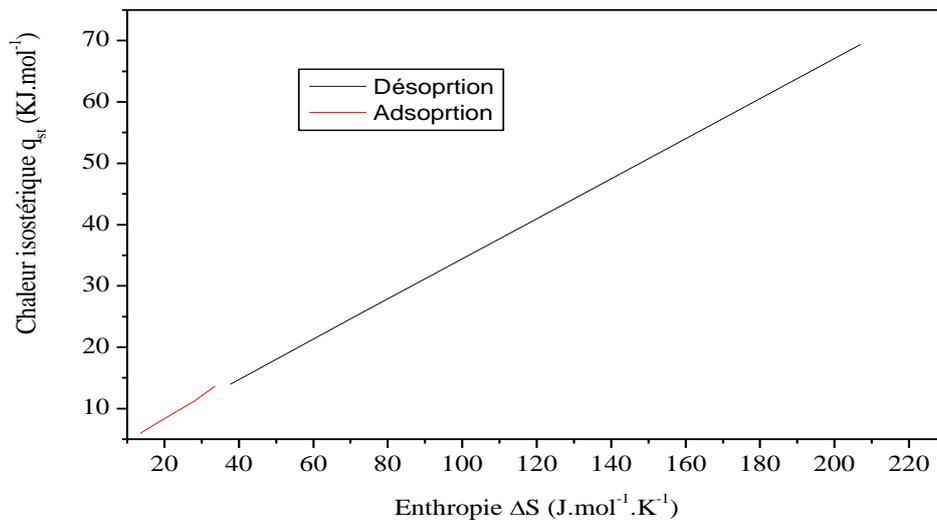
La température isocinétique,  $T_{\beta}$  (Heyrovsky, 1970 ; Lamharrar, 2007; Idlimam *et al.*, 2008) représente la température à laquelle toutes les réactions de la série procèdent au même taux et l'énergie libre à la température  $T_{\beta}$ ,  $\Delta G_{\beta}$  fournit un critère pour évaluer si le processus de la sorption d'eau est spontané ( $-\Delta G_{\beta}$ ) ou non ( $+\Delta G_{\beta}$ ). Ce procédé est répété pour plusieurs

valeurs d'humidité relative d'équilibre dans le but de souligner la relation entre l'entropie différentielle de sorption et la teneur en eau d'équilibre du produit étudié.

La chaleur isostérique nette et l'entropie différentielle de sorption montrent une relation négative forte au contenu de la teneur en eau d'équilibre, les valeurs de désorption étant souvent plus grandes que celles de l'adsorption, mais sans tendance claire entre les produits.

Des changements relativement plus importants se font sentir dans les termes enthalpiques et entropiques. Toutefois, ces derniers se compensent et il est possible qu'ils soient principalement le résultat de différences dans la structure de l'eau autour de la périphérie du produit et du site qui se combine, tant avant qu'après la sorption.

Ces courbes montrent que la partie linéaire de la compensation entre l'enthalpie et l'entropie se corrèle bien pour la sorption d'eau de l'ail marocain, et que l'adsorption et la désorption de l'eau sont irréversibles, et que tous les deux sont des mécanismes d'entraînement enthalpiques. Les valeurs obtenues expérimentalement sont données dans le tableau 40.



**Figure 70: Théorie de compensation enthalpie/entropie**

D'après les courbes nous avons trouvé les résultats qui sont présentés dans le tableau 40.

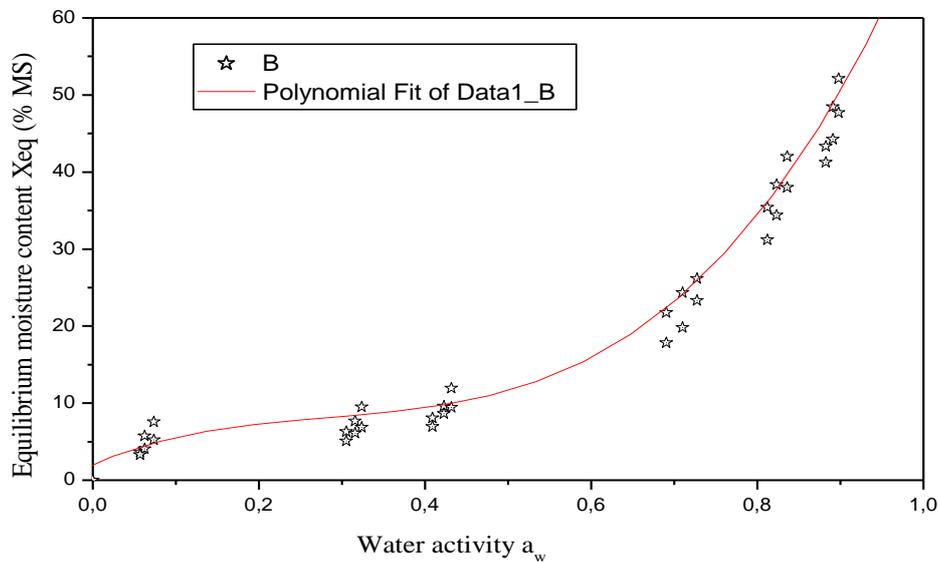
**Tableau 40: Valeurs de la température isocinétique et de l'énergie libre à cette température**

	$T_{\beta}$ (K) (désorption)	$T_{\beta}$ (K) (adsorption)	$\Delta G_{\beta}$ (J.mol <sup>-1</sup> ) (désorption)	$\Delta G_{\beta}$ (J.mol <sup>-1</sup> ) (adsorption)
<b>Ail marocain</b>	<b>54,24</b>	<b>105,65</b>	<b>1672,47</b>	<b>795,25</b>

### III.2.1.6. Mesure de l'activité de l'eau optimale

L'activité de l'eau optimale pour la conservation de l'ail ( $A_{w,op}$ ) est calculée à partir de la courbe isotherme de sorption qui peut être décrite comme une équation polynomiale du troisième degré :  $X_{eq} = 2,06972 + 46,62039 a_w - 2*(133,58826) a_w^2 + 3*(157,28602) a_w^3$

La valeur de  $A_{w,op}$  est de 0,28 étant donné que la valeur de l'activité de l'eau optimale pour la conservation se situe entre (0,2-0,4).



**Figure 71 : Théorie de compensation enthalpie/entropie**

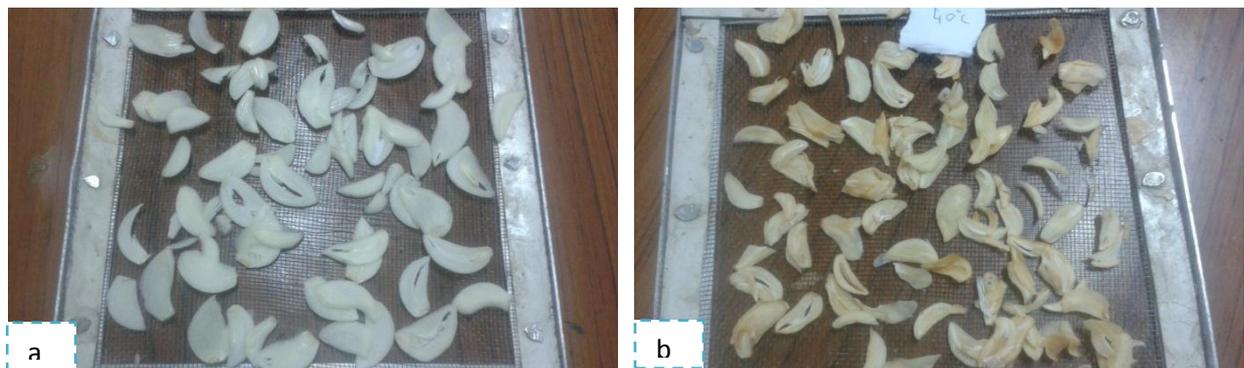
## **Conclusion**

Les isothermes de sorption, appelées souvent courbes de sorption, traduisent l'hygroscopicité des produits déterminées par les relations physiques et physico-chimiques existant entre l'eau et les autres constituants. Les courbes de sorption expérimentales de l'ail marocain ont été déterminées par la méthode gravimétrique statique pour trois températures (30, 40 et 50°C). Elles ont permis de déterminer les seuils de température maximale et les teneurs en eau finales qui servent à optimiser les conditions de séchage de l'ail.

Les résultats expérimentaux montrent que les isothermes d'adsorption et de désorption de l'ail présentent toutes le phénomène d'hystérésis et qu'elles ont une allure sigmoïdale qui caractérise tous les produits végétaux (Multon, 1980). Ces courbes de sorption sont ajustées par six modèles statistiques. L'analyse des paramètres statistiques R, EMR, ESM montre que le modèle LESPAM est le meilleur qui décrit l'ensemble des isothermes de sorption de l'ail. La détermination des coefficients de LESPAM, pour l'ail, nous a permis de déterminer les chaleurs isostériques nettes de désorption et d'adsorption qui décrivent l'interaction eau - produit de la multicouche. Les chaleurs isostériques nettes de ce produit ainsi déterminées sont exprimées et corrélées avec satisfaction en fonction de la teneur en eau d'équilibre. L'étude thermodynamiques ou la modélisation des courbes de sorption constituent une étape incontournable dans tout procédé de séchage. Leur connaissance constitue une étape indispensable pour mieux comprendre et appréhender les problèmes liés à la conservation, à l'expérimentation et à la modélisation des processus de séchage.

### III.2.2. Séchage solaire convectif

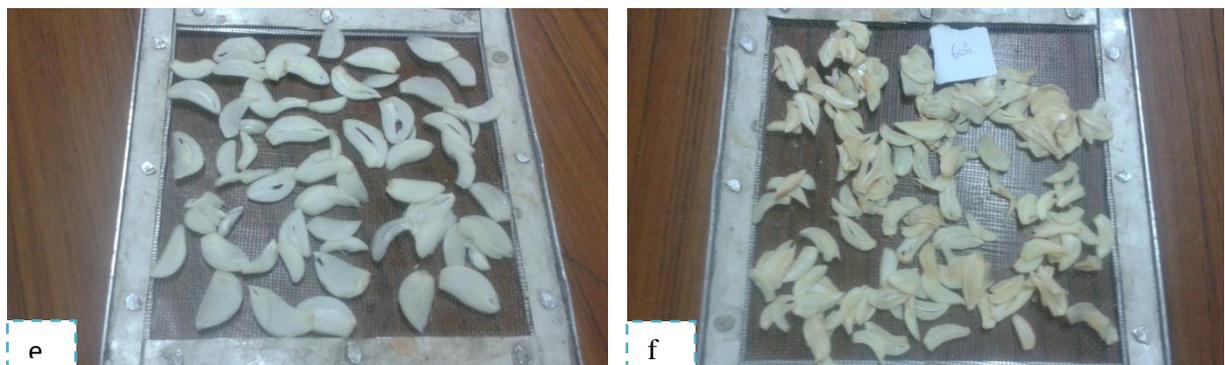
Les tableaux représentant les mesures de masse de l'ail, de l'humidité relative et de la température de l'air effectuées au cours des essais pour les cinq températures de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C sont insérés en détail dans l'annexe.



**Figure 72: L'ail avant séchage (a) et après séchage à 40°C (b)**



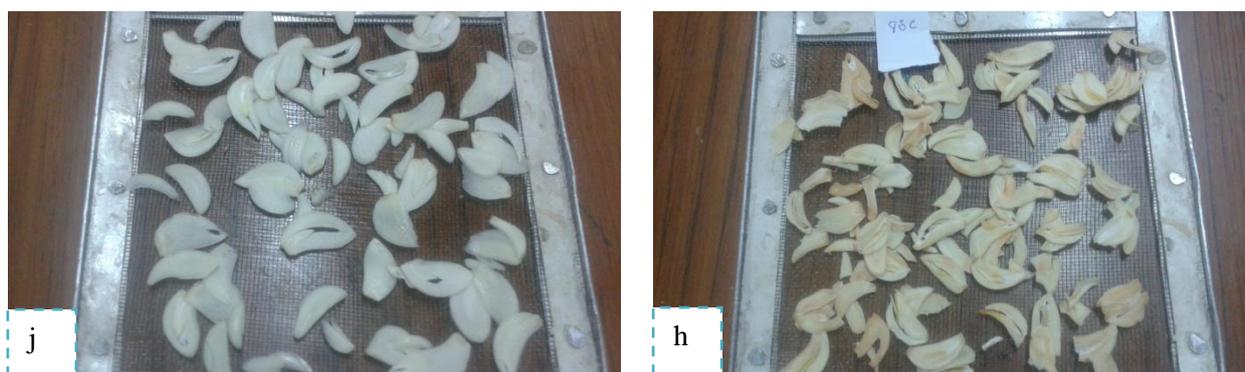
**Figure 73: L'ail avant séchage (c) et après séchage à 50°C (d)**



**Figure 74: L'ail avant séchage (e) et après séchage à 60°C (f)**



**Figure 75: L'ail avant séchage (g) et après séchage à 70°C (h)**



**Figure 76: L'ail avant séchage (i) et après séchage à 80°C (j)**

**Tableau 41: Masse initiale et masse sèche obtenues par séchage de l'ail à 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C.**

Température de séchage (°C)	Masse initiale (g)	Masse sèche (g)	Durée de séchage (mn)
40	32,7	11,002	310
50	38,2	13,693	220
60	32,4	11,014	170
70	32,2	12,938	150
80	32,8	11,8	100

### III.2.2.1. Courbes de séchages obtenues

Les résultats obtenus ont été saisis et enregistrés sur le logiciel origine, ce qui a permis d'obtenir les différentes courbes de séchage de l'ail.

Les courbes expérimentales de séchage ont montré une allure de séchage décroissante. La teneur en eau suit une allure décroissante au fur et à mesure que la vitesse de l'air augmente (Figures 77, 78). En revanche, la vitesse de séchage augmente d'autant plus que la vitesse de l'air asséchant augmente (Figures 79, 80). Ces figures montrent que la température du séchage est un paramètre important pour les transferts internes de l'eau pour l'ail marocain.

Les conditions variables de l'air semblent n'avoir aucun effet vers la fin du séchage où on constate que les courbes ont tendance à coïncider.

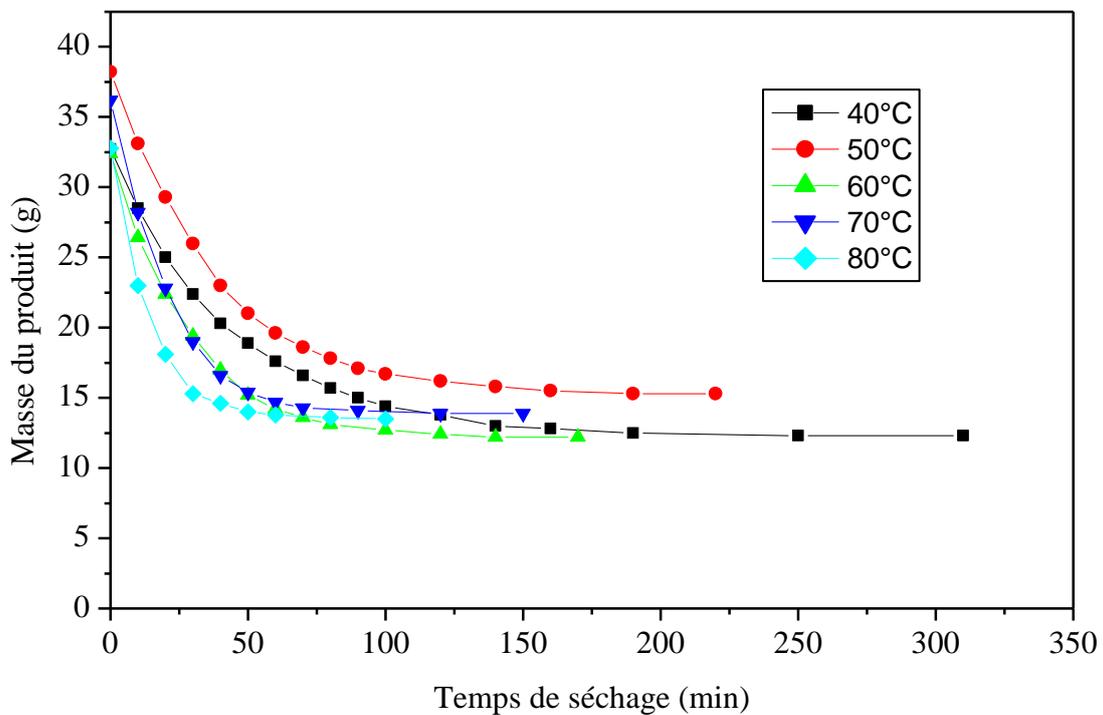


Figure 77: Masse de l'ail en fonction du temps

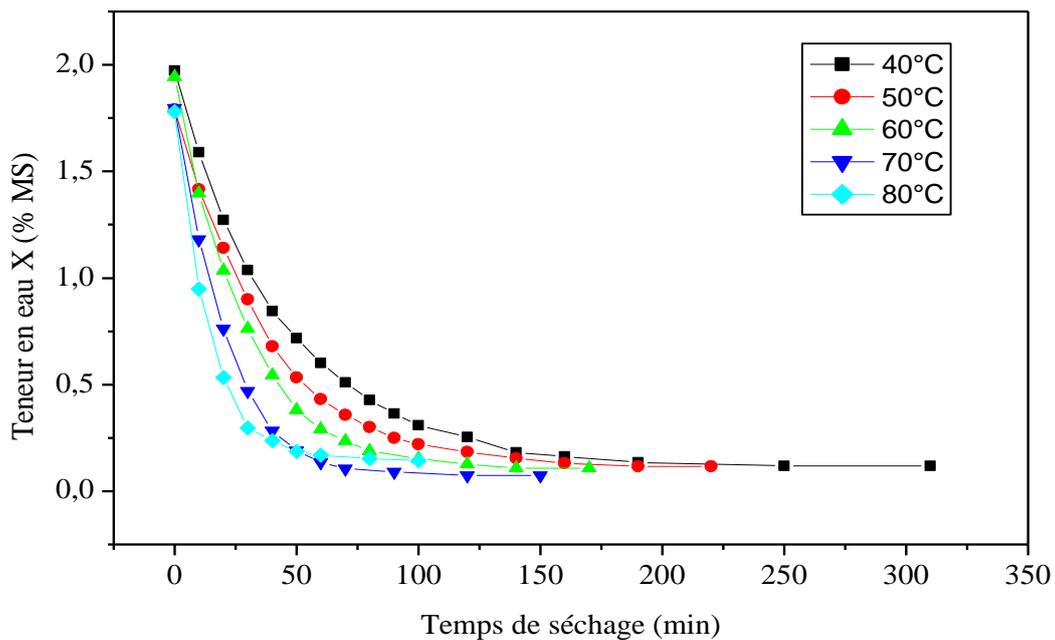


Figure 78: Teneur en eau de l'ail en fonction du temps

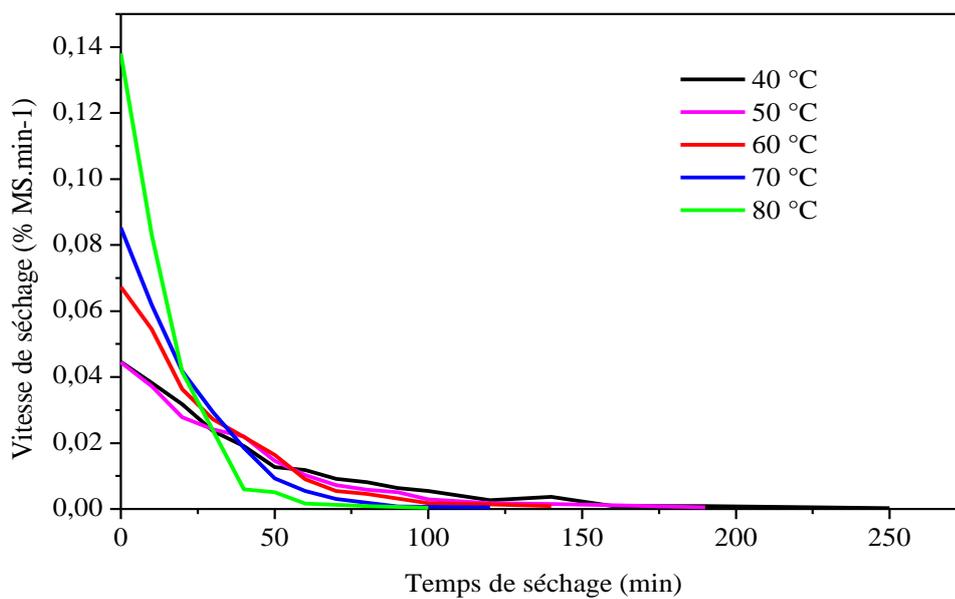


Figure 79: Vitesse de séchage en fonction du temps

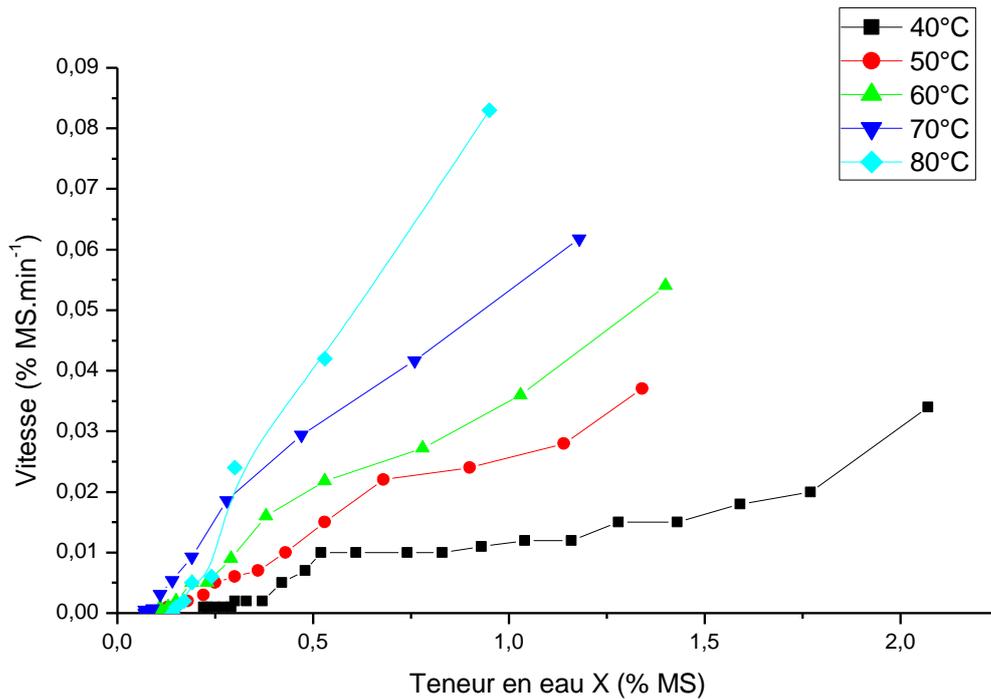


Figure 80: Vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau

### III.2.2.2. Détermination de la courbe caractéristique du séchage

Le but de cette partie est de synthétiser les résultats obtenus en déterminant, à partir des essais réalisés, une courbe de base dite courbe caractéristique de séchage (C.C.S).

Le principe de la méthode développée par Van Meel consiste en une normalisation en représentant le rapport de la vitesse de séchage à un instant  $t$ ,  $\left(-\frac{dX}{dt}\right)$  à la vitesse de première

phase  $\left(-\frac{dX}{dt}\right)_I$  dans les mêmes conditions de l'air en fonction de la teneur en eau réduite

$\left(\frac{X(t) - X_{eq}}{X_{cri} - X_{eq}}\right)$  Ainsi, la forme générale de l'équation de la courbe caractéristique du séchage

est donnée par  $f = f(X^*)$

$$\text{Abscisse : } \frac{X(t) - X_{eq}}{X_{cri} - X_{eq}} = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}}$$

$$\text{Ordonnée : } \frac{\left(-\frac{dX}{dt}\right)_t}{\left(-\frac{dX}{dt}\right)_I} = \frac{\left(-\frac{dX}{dt}\right)_t}{\left(-\frac{dX}{dt}\right)_0}$$

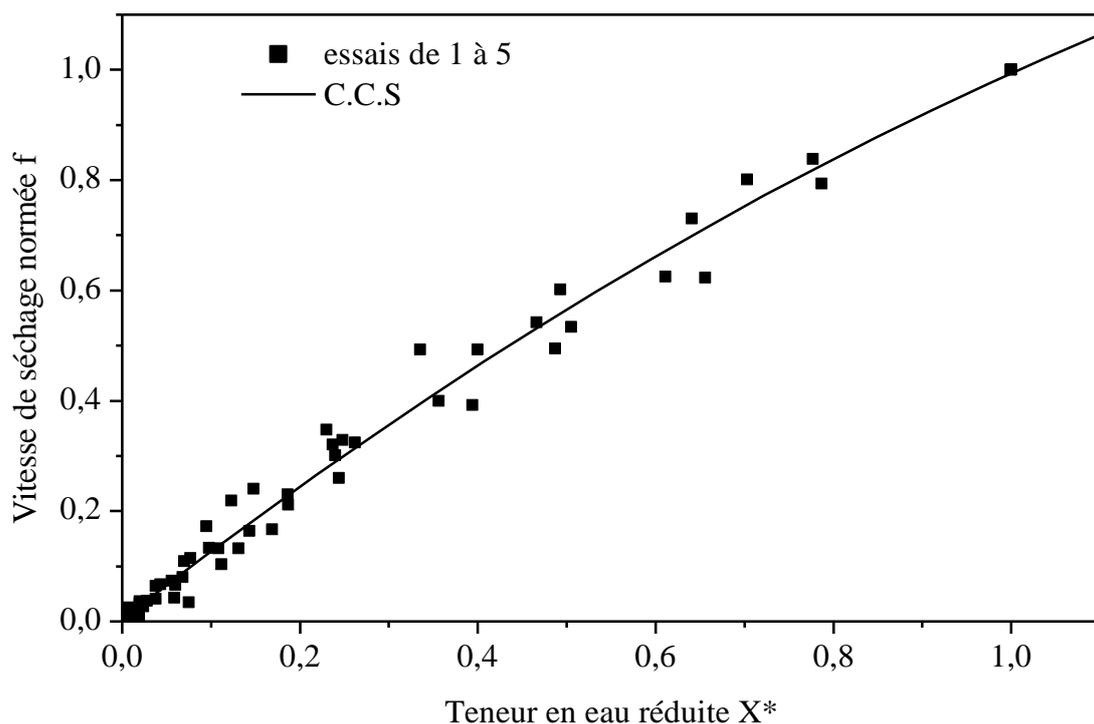
Pour une gamme raisonnable de conditions expérimentales constantes durant le séchage (température, vitesse, humidité de l'air et dimensions du produit à sécher), la courbe caractéristique du séchage (CCS) vérifie les propriétés suivantes.

$$\begin{cases} f = 0 \text{ pour } X^* = 0 \\ 0 \leq f \leq 1 \text{ pour } 0 \leq X^* \leq 1 \\ f = 1 \text{ pour } X^* = 1 \end{cases}$$

La figure représente la C.C.S ainsi obtenue. L'intérêt de cette courbe est considérable. En effet, il suffit de connaître les valeurs de la teneur en eau initiale et celle d'équilibre pour pouvoir décrire la cinétique du séchage dans n'importe quelle condition de l'air asséchant. Un lissage de la courbe caractéristique de séchage de l'ail marocain, nous permet de déterminer son équation, sous forme de polynôme d'ordre 2, dont l'expression est la suivante:

$$f = -0.2817x^{*2} + 1.2744x^*$$

$$R = 0.9883$$



**Figure 81: Courbe caractéristique de séchage de l'ail**

Un lissage des courbes caractéristiques de séchage, nous permet de déterminer leurs équations. D'après l'étude expérimentale de l'effet de la cinétique du séchage solaire (effet de la température) sur le produit, il semble qu'un polynôme d'ordre 2 permet bien de décrire

l'ensemble des points expérimentaux (courbe caractéristique de séchage C-C-S) dont l'équation est la suivante :

$$f = -0,22817x^{*2} + 1,2744x^{*}$$

$$\text{Avec } R = 0,9883$$

### III.2.2.3. Lissage de la courbe de séchage

La courbe expérimentale de séchage est décrite par cinq modèles. Les moyennes des coefficients de ces modèles sont déterminées et regroupées dans le tableau 42.

**Tableau 42: Moyenne des coefficients des modèles décrivant la loi de séchage**

Model	$\theta$ (°C)	Coefficients	r	$\chi^2$
Newton	40	$k = 1,48 \cdot 10^{-2}$	0,9958	$9 \cdot 10^{-4}$
	50	$k = 3,26 \cdot 10^{-2}$	0,9966	$9 \cdot 10^{-4}$
	60	$k = 0,06$	0,9874	$4 \cdot 10^{-3}$
	70	$k = 2,21 \cdot 10^{-2}$	0,9866	$7 \cdot 10^{-4}$
	80	$k = 0,09$	0,9774	$3 \cdot 10^{-3}$
Page	40	$k = 2,34 \cdot 10^{-2}$ ; $n = 0,89$	0,9976	$5 \cdot 10^{-4}$
	50	$k = 4,24 \cdot 10^{-2}$ ; $n = 0,93$	0,9974	$9 \cdot 10^{-4}$
	60	$k = 2,34 \cdot 10^{-2}$ ; $n = 0,89$	0,9998	$7,1 \cdot 10^{-05}$
	70	$k = 3,55 \cdot 10^{-2}$ ; $n = 0,73$	0,9965	$11 \cdot 10^{-4}$
	80	$k = 1,23 \cdot 10^{-2}$ ; $n = 0,85$	0,9993	$4,1 \cdot 10^{-05}$
Henderson et Pabis	40	$a = 0,96$ ; $k = 1,41 \cdot 10^{-2}$	0,997	$7 \cdot 10^{-4}$
	50	$a = 0,98$ ; $k = 3,17 \cdot 10^{-2}$	0,997	$9 \cdot 10^{-4}$
	60	$a = 1,04$ ; $k = 6,18 \cdot 10^{-2}$	0,9884	$4,6 \cdot 10^{-3}$
	70	$a = 0,77$ ; $k = 3,11 \cdot 10^{-2}$	0,9971	$5 \cdot 10^{-4}$
	80	$a = 1,55$ ; $k = 5,88 \cdot 10^{-2}$	0,9824	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Logarithmic	40	$a = 0,96$ ; $k = 1,38 \cdot 10^{-2}$ ; $c = -6,7 \cdot 10^{-3}$	0,997	$7 \cdot 10^{-4}$
	50	$a = 0,99$ ; $k = 3,01 \cdot 10^{-2}$ ; $c = -1,78 \cdot 10^{-2}$	0,9972	$9 \cdot 10^{-4}$

	60	$a = 1,18 ; k = 4,41 \cdot 10^{-2} ; c = -0,16$	0,9962	$2 \cdot 10^{-3}$
	70	$a = 0,89 ; k = 2,0110^{-2} ; c = -3,88 \cdot 10^{-2}$	0,9962	$8 \cdot 10^{-4}$
	80	$a = 1,28 ; k = 5,01 \cdot 10^{-2} ; c = -0,11$	0,9962	$5 \cdot 10^{-3}$
<b>Midilli-Kucuk</b>	<b>40</b>	<b><math>a = 2 ; k = 3,2310^{-2} ; n = 4,0710^{-1} ;</math> <math>b = -4 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>0,9890</b>	<b><math>4 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>50</b>	<b><math>a = 9,98 \cdot 10^{-1} ; k = 6,21 \cdot 10^{-2} ; n = 7,79 \cdot 10^{-2} ; b = -</math> <b><math>910^{-4}</math></b></b>	<b>0,9994</b>	<b><math>5 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>60</b>	<b><math>a = 9,79 \cdot 10^{-1} ; k = 1,38 \cdot 10^{-2} ; n = 1,55 ;</math> <b><math>b = -2 \cdot 10^{-4}</math></b></b>	<b>0,9999</b>	<b><math>2,98 \cdot 10^{-05}</math></b>
	<b>70</b>	<b><math>a = 9,88 \cdot 10^{-1} ; k = 5,41 \cdot 10^{-2} ; n = 7,69 \cdot 10^{-2} ; b = -</math> <b><math>810^{-4}</math></b></b>	<b>0,9991</b>	<b><math>2 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>80</b>	<b><math>a = 9,99 \cdot 10^{-1} ; k = 1,48 \cdot 10^{-2} ; n = 1,45 ;</math> <b><math>b = -3 \cdot 10^{-4}</math></b></b>	<b>0,9998</b>	<b><math>2,28 \cdot 10^{-05}</math></b>

D'après le tableau, on remarque que le modèle Midilli–Kucuk est le modèle qui décrit mieux la courbe de séchage de l'ail car il présente la plus grande valeur de r et la plus faible valeur de  $\chi^2$ .

#### III.2.2.4. Coefficient effectif de diffusion

Le séchage n'est qu'un cas particulier de désorption, souvent dans des conditions de température d'air élevée et de température du produit non contrôlée, réalisée sur un échantillon de taille beaucoup plus importante. La perte de masse de l'échantillon est mesurée au cours d'un séchage dans des conditions opératoires contrôlées (température, vitesse et humidité relative de l'air). La période du séchage à vitesse décroissante, durant laquelle la vitesse du séchage est contrôlée par le transport de matière interne, est utilisée pour déterminer la diffusivité effective.

L'eau migre de l'intérieur vers la surface du produit sous l'action de divers mécanismes qui peuvent se combiner. Il est généralement admis que le transport capillaire est l'un des mécanismes fondamentaux dans les produits poreux riches en eau. Dans les produits alimentaires, on préfère souvent attribuer le transport d'eau à une diffusion d'eau liquide sous l'effet du gradient de concentration. L'évolution de la teneur en eau s'exprime en fonction du

gradient de la teneur en eau et d'une diffusivité globale qui regroupe les différents phénomènes de transport, dans une loi analogue à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial X^*}{\partial t} = D_{eff} \nabla^2 X^* \quad (1)$$

avec  $D_{eff}$  «diffusivité effective » ( $m^2.s^{-1}$ ) qui, le plus souvent, varie avec la température et la teneur en eau du produit et est affectée par la rétraction de la matrice solide. Cette relation est souvent appliquée pour interpréter globalement les transferts de matière, tout en sachant qu'elle n'est pas correcte du point de vue phénoménologique. Dans les aliments,  $D_{eff}$  varie entre  $10^{-12}$  et  $10^{-7} m^2.s^{-1}$ ; sa prédiction nécessite des données expérimentales et varie beaucoup d'un auteur à l'autre, selon le type d'expériences réalisées et la méthode d'estimation choisie.

Dans le cas d'une plaque infinie, si le transfert de matière est unidirectionnel, qu'il n'y a pas changement de volume, que la diffusivité effective est constante, que la teneur en eau initiale est homogène dans le produit et que la résistance au transfert de matière externe est négligeable, ce qui signifie que la teneur en eau à la surface à  $t_0$  change brutalement et se maintient égale à une teneur constante durant l'expérience, la variation de la teneur en eau réduite, mesurée dans une expérience du séchage, de sorption ou de désorption, dans une enceinte climatisée en fonction du temps, est donnée par la solution analytique de 2<sup>ème</sup> loi de Fick.

$$X^* = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \right] \quad (2)$$

Lorsque le temps est suffisamment grand, tous les termes de la série sont négligeables devant le premier (Madamba 1996) et on obtient :

$$X^* \cong \frac{8}{\pi^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \right] \quad (3)$$

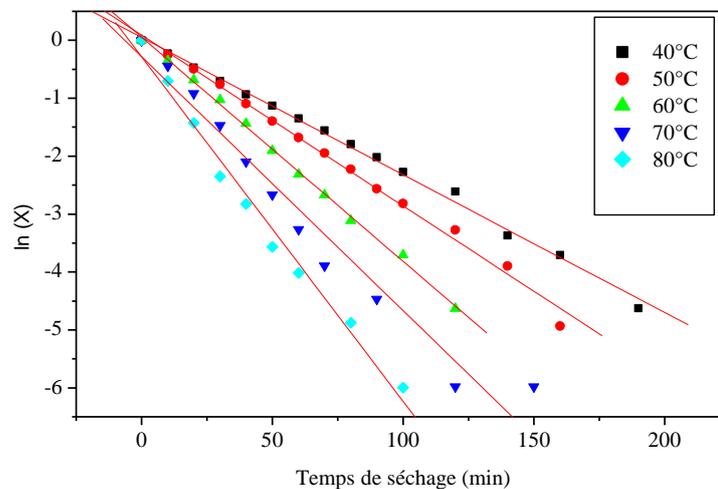
Où  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon d'ail.

Le logarithme de l'équation (3) peut s'écrire :

$$\ln(X^*) \cong \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \quad (4)$$

La diffusivité effective  $D_{eff}$  est typiquement calculée par la méthode graphique en représentant les données du séchage expérimentales en terme du logarithme népérien de la teneur en eau réduite  $X^*$  en fonction du temps du séchage. Le résultat est une droite de pente  $\left(-\frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2}\right)$ , ce qui permet de calculer le coefficient de diffusion effectif pour différentes conditions aérothermiques (Tableau 43).

La figure 82 montre la variation de  $D_{eff}$  avec la température de l'air du séchage. ¶Pour un débit d'air de séchage constant, on remarque que le coefficient de diffusion ( $D_{eff}$ ) augmente avec l'augmentation de la température de l'air du séchage. ¶



**Figure 82: Effet de la température sur le coefficient de diffusion effectif**

**Tableau 43: Valeurs de la diffusivité effective  $D_{eff}$  de l'ail marocain pour différentes conditions aérothermiques**

Température (°C)	$D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /s)
40	$2,41.10^{-09}$
50	$3,00.10^{-09}$
60	$3,93.10^{-09}$
70	$4,45.10^{-09}$
80	$6,04.10^{-09}$

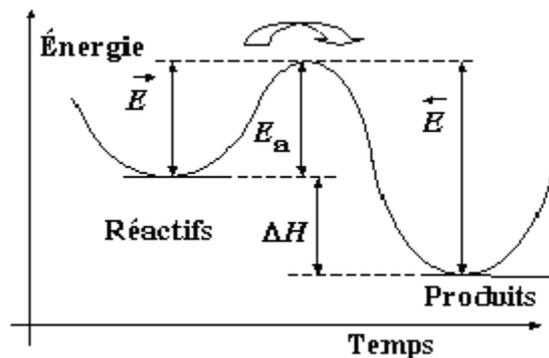
#### IV.2.2.5. Energie d'activation

L'origine de l'autodiffusion est l'agitation thermique ; la diffusion est donc thermiquement activée, et le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

où  $D_0$  est le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $E_a$  est l'énergie d'activation (kJ.mol<sup>-1</sup>),  $R$  est la constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et  $T$  est la température de l'air asséchant en K (Lamharrar et *al.*, 2015 ; Doymaz, 2004 ; Doymaz et Pala, 2003).

L'énergie d'activation est l'équivalent d'une barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la réaction. Graphiquement, cette barrière se représente selon la figure 83.



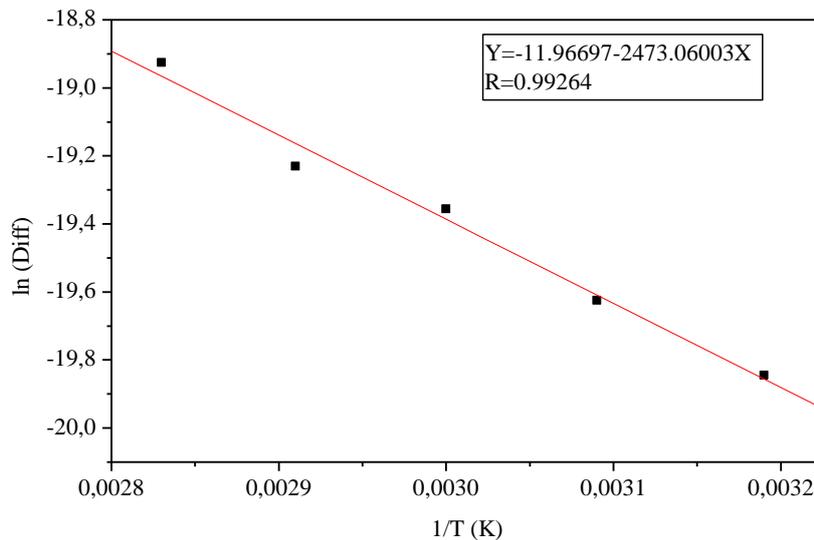
**Figure 83: Diagramme des coordonnées de la réaction**

L'équation (1) peut être réarrangée sous la forme :

$$\ln(D_{eff}) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

L'énergie d'activation est calculée en représentant le logarithme népérien des valeurs expérimentales de la diffusivité effective  $D_{eff}$  en fonction de l'inverse de la température. C'est une droite qui indique la dépendance d'Arrhenius dans la gamme de températures étudiées.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été calculée à partir de la pente de  $\ln(D_{eff})$  en fonction de l'inverse de la température absolue ( $1/T$ ) comme il est représenté dans la figure 84. L'énergie d'activation s'est avérée égale à  $20,6253 \text{ KJ. Mol}^{-1}$ .



**Figure 84: Influence de la température de séchage sur le coefficient de diffusion de l'eau dans l'ail**

L'examen des cinétiques de séchage de l'ail nous a permis de montrer que pour nos conditions expérimentales, le produit présente une seule phase à allure décroissante (phase II) lors du séchage. L'absence des phases 0 et 1 dans les produits agroalimentaires en général est due au fait que ces derniers ne sont pas saturés en eau, c'est à dire, ils ne contiennent pas d'eau libre, il y a que de l'eau liée (Bimbenet et *al.*, 2002).

La courbe caractéristique de séchage est déterminée par la transformation proposée par Van Meel, Elle donne des informations précieuses pour la prédiction de l'allure de séchage pour d'autres conditions expérimentales que celles dans lesquelles ont été réalisés nos essais. La description des courbes expérimentales de séchage a été réalisée à l'aide de cinq modèles de séchage en couche mince. L'équation proposée par Midilli-Kucuk s'avère la meilleure pour la description de la courbe expérimentale de séchage de l'ail marocain.

### **Conclusion**

Dans ce travail, nous avons déterminé la cinétique du séchage de l'ail marocain à l'aide d'un séchoir solaire convectif. Une telle caractérisation est très intéressante du moment qu'elle permet d'approcher un facteur important qui est la vitesse de séchage. Les expériences du séchage sont effectuées pour cinq températures (40, 50, 60, 70 et 80 °C). Les courbes expérimentales obtenues ont montré une allure du séchage décroissante. Le principal facteur qui influe les cinétiques du séchage est la température de l'air asséchant. La courbe caractéristique du séchage est obtenue et l'équation de la vitesse du séchage est déterminée empiriquement. La caractérisation de la courbe de séchage montre que le modèle de Midilli-Kucuk décrit bien l'ensemble des points expérimentaux du séchage.

Le coefficient effectif de diffusion, qui regroupe les différents phénomènes de transport, est déterminé selon une loi analogue à la seconde loi de Fick (approximation de Madamba). Les effets simultanés de la température et du débit d'air asséchant sur la diffusivité effective  $Deff$  sont mentionnés. On remarque une augmentation de la diffusivité effective  $Deff$  avec la température et avec le débit d'air chaud. L'énergie d'activation, qui représente la barrière énergétique que le système doit franchir pour se stabiliser, est déterminée en utilisant l'équation d'Arrhenius.

## **CHAPITRE IV : IMPACT DU SECHAGE CONVECTIF SUR LA QUALITE DE L'AIL**

## **Introduction**

La perte de la qualité des produits séchés est une problématique qui requiert de nouvelles méthodes de séchage tel que la lyophilisation ou le séchage par micro-ondes. Cependant, ces procédés demeurent coûteux et ne sont adéquats que pour des produits à haute valeur ajoutée.

Le séchage par convection, qui consiste à transférer la chaleur aux produits à l'aide d'un courant d'air chaud, en maintenant constante la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air, est la méthode la plus répandue pour le séchage des aliments, tant par la disponibilité de cette technologie que par ses faibles coûts.

Le séchage par convection est adapté pour traiter de nombreux produits végétaux contenant des molécules à valeur nutraceutique en faible concentration, tels que l'ail.

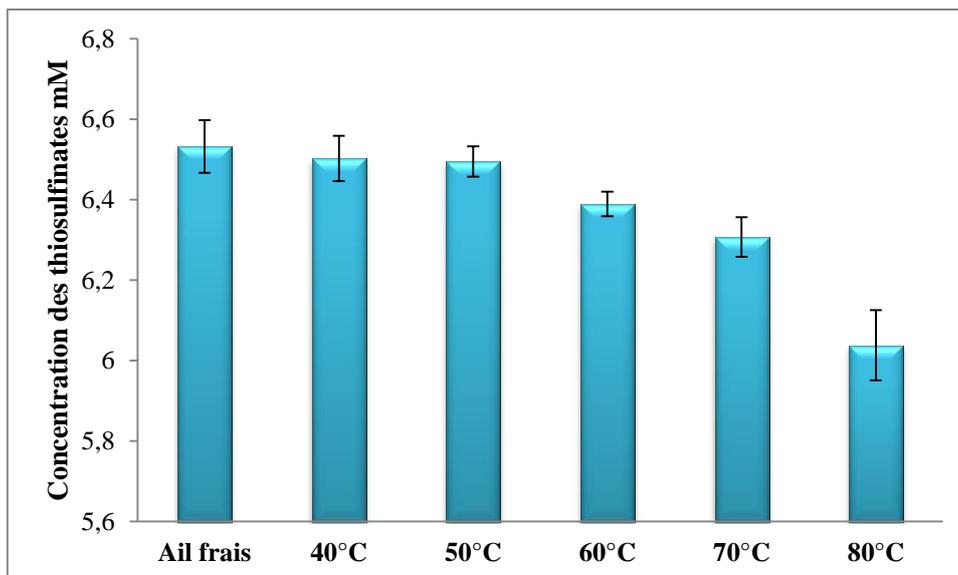
Une alternative au séchage de l'ail pour conserver ses propriétés nutraceutiques est le séchage par convection.

L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'effet du séchage convectif sur la conservation des molécules possédant des propriétés médicinales, sur les paramètres de la qualité et sur les propriétés du produit.

### **IV.1. Impact sur les composants bioactifs de l'ail**

#### **IV.1.1. Les thiosulfinates**

Les changements des teneurs en thiosulfinates pendant le séchage convectif à différentes températures ont été présentés dans la figure 85. La teneur initiale en thiosulfinates de l'ail frais était de 6,532 mmol/l, ce qui était similaire aux résultats de Kinalski et Norena (2014). La teneur en thiosulfinates a montré des fluctuations pendant le séchage convectif à 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C. Ces fluctuations peuvent être attribuées à l'instabilité des thiosulfinates pendant le séchage.



**Figure 85 : Effet de la température du séchage sur la concentration des thiosulfates**

La meilleure rétention des thiosulfates a été enregistrée à 40°C, 50°C. Nous remarquons par ailleurs une tendance de dégradation tout en augmentant la température du séchage. Une dégradation très significative a été observée pour la teneur en thiosulfates à 80 ° C. cette diminution est en partie due à l'instabilité des thiosulfates généralement décrits comme étant des composés thermosensibles, et une température plus élevée pourrait accentuer la dégradation de ces composés. Un résultat similaire a été trouvé par Ratti et *al.* (2007) qui indique que la teneur en allicine diminuait avec l'augmentation de la température du séchage à l'air chaud et que les températures modérées de l'air (40°C et 50°C) permettaient une meilleure rétention d'allicine proche de la valeur de l'ail frais. Dans l'étude d'Aware et Thorat (2011), la rétention de l'allicine dans l'ail séché a également diminué au fur et à mesure que la température augmentait (40°C -60 ° C) à la fois par séchage à l'air chaud et à séchage sous vide. De plus, la diminution des thiosulfates pourrait être liée au changement de l'activité de l'enzyme pendant le processus du séchage. Selon Lagunas et Castaigne (2008), l'allinase pourrait être dénaturée à 42 °C et inactivée au-dessus de 60°C tandis que l'allicine se désintégrerait à des températures supérieures à 100 ° C, conduisant à une teneur plus faible en allicine.

#### IV.1.2. Les composés phénoliques

En comparaison avec les changements des teneurs en thiosulfonates, une situation complètement différente a été constatée pour les composés phénoliques. Ces derniers diminuent rapidement à 50°C. Par la suite, une augmentation remarquable de leur teneur a été enregistrée au-delà de 60°C pour atteindre son maximum à 80°C (Figure 86).

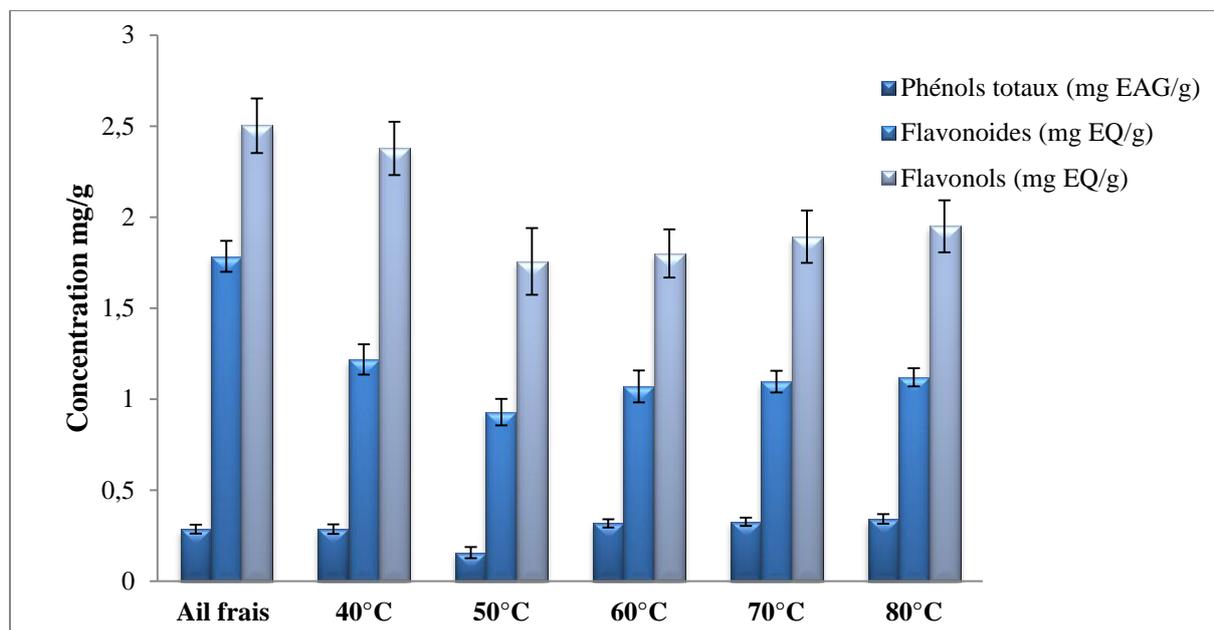
La teneur initiale totale en composés phénoliques totaux pour l'ail frais était de 0,291 mg d'acide gallique/g. La teneur en composés phénoliques totaux dans tous les échantillons séchés était significativement inférieure à celle des échantillons frais, car les composés phénoliques sont thermolabiles et des changements chimiques irréversibles pouvaient être causés par un traitement thermique (Djendoubi et *al.*, 2012). Un résultat similaire a été trouvé par Sanchez et *al.*, 2013 qui ont constaté que les composés phénoliques totaux dans les tranches d'ail diminuaient considérablement après séchage par convection et séchage par micro-ondes sous vide. Les composés phénoliques totaux ont également été significativement affectés par le processus du séchage, comme indiqué précédemment dans d'autres légumes et fruits. Galvez et *al.*, 2009 ont rapporté le même résultat que la teneur en composés phénoliques totaux dans le poivron rouge a diminué significativement après séchage à l'air à 50-90 ° C. D'après Sanchez et *al.* (2013), les différentes méthodes du séchage, y compris la lyophilisation, le séchage par convection, le séchage sous vide, la méthode combinée de préséchage par convection et de séchage par micro-ondes sous vide entraînent des réductions significatives du contenu phénolique total dans les arilles et la croûte de la grenade.

**Tableau 44: Teneur en composés phénoliques après séchage à différentes températures**

	Ail frais	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Phénols totaux (mg/g)	0,291±0,024	0,286±0,026	0,158±0,031	0,318±0,023	0,326±0,023	0,343±0,026
Flavonoides (mg/g)	1,785±0,085	1,218±0,083	0,929±0,073	1,070±0,088	1,096±0,060	1,121±0,050
Flavonols (mg/g)	2,503±0,150	2,377±0,174	1,757±0,184	1,801±0,132	1,892±0,144	1,951±0,143
Activité Antioxydante (%)	51,506±0,022	47,053±0,050	47,334±0,203	52,292±0,097	53,227±0,145	53,695±0,020

Les composés phénoliques pendant le séchage à 60, 70 et 80 °C après le processus de dégradation initial étaient plus élevés que ceux de 50°C. Le phénomène est peut-être dû au

temps d'exposition plus court de l'échantillon pendant le séchage à des températures de séchage plus élevées.



**Figure 86: Effet de la température du séchage sur les composés phénoliques**

De plus, le traitement thermique pourrait perturber la paroi cellulaire et libérer des composés phénoliques de la partie insoluble de la plante (Choi et *al.*, 2006). Dewanto et *al.*, 2002 ont rapporté que l'augmentation des composés phénoliques totaux est due en grande partie au traitement thermique qui pourrait libérer plus d'acides phénoliques liés à la décomposition des constituants cellulaires, tels que l'arabinoxylane et les protéines. En outre, la formation de composés phénoliques à des températures élevées (à savoir, 80 ° C) pourrait être due à la disponibilité de précurseurs de molécules phénoliques par inter conversion non enzymatique entre des molécules phénoliques (Que et *al.*, 2008). Lopez et *al.* (2010) ont également constaté que les composés phénoliques totaux diminuaient significativement après séchage à l'air par rapport à leur teneur initiale, mais des valeurs plus élevées pour les composés phénoliques totaux étaient présentées après la déshydratation à des températures plus élevées (80°C). Alfaro et *al.* (2014) ont comparé l'effet du séchage par convection à 65 et 80 °C sur les composés phénoliques totaux des fruits de murtilla et ont démontré que le processus du séchage semblait affecter la composition phénolique profondément qualitative en augmentant la teneur en acide gallique et en quercétine mais en diminuant la quercétine 3-β-D -glucoside, catéchine, myricétine, kaempférol. On pourrait conclure que l'effet du traitement thermique sur les composés bioactifs des légumes et des fruits est controversé et compliqué. Le

changement des composés phénoliques totaux dans les tranches d'ail séchées par convection indique qu'il y a eu un effet positif sur la teneur en composés phénoliques totaux. Ce comportement pourrait être en partie lié à des températures plus élevées qui impliquent un temps du séchage plus court, susceptible de provoquer une diminution rapide de la teneur en humidité et d'inhiber la dégradation des composés phénoliques totaux.

#### IV.2. Impact du séchage convectif sur la qualité nutraceutique de l'ail

Contrairement aux composés phénoliques et aux thiosulfonates, l'activité antioxydante augmente au fur à mesure que la température s'accroît pour atteindre son maximum à des températures de 80°C. Les effets positifs du traitement thermique comprennent dans certains cas la transformation d'antioxydants en composés plus actifs, tels que la déglycosylation de la quercitrine, ainsi qu'une augmentation de l'activité est peut être due à l'inhibition des enzymes (Wim, 2002). En conclusion, Le séchage convectif de l'ail améliore sa valeur nutritive en augmentant ainsi l'activité antioxydante.

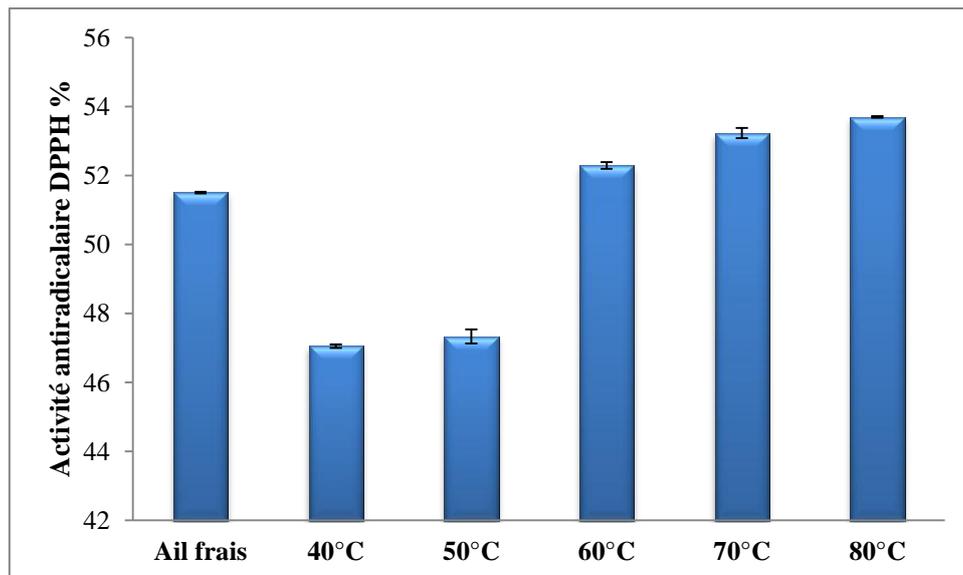


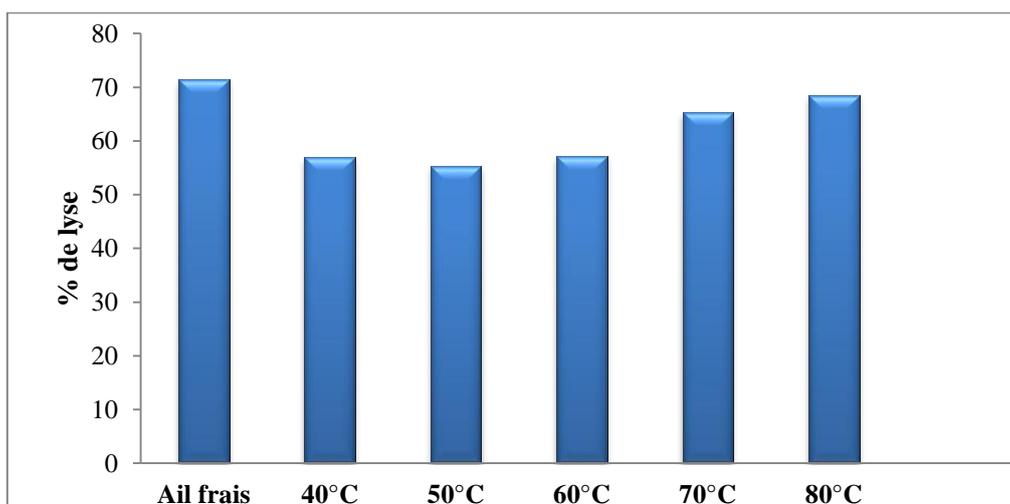
Figure 87: Effet de la température du séchage sur l'activité antioxydante

Des études similaires ont rapporté les mêmes résultats ; parmi les légumes frais et traités thermiquement, l'échalote présentait l'activité antioxydante la plus élevée. Tandis que l'activité antioxydante du chou frisé, des épinards et du chou des marais a diminué significativement ( $p < 0,05$ ) après le traitement thermique (Ismail *et al.*, 2004). De même, Kavita *et al.* (2015) ont quantifié l'activité antioxydante de six variétés d'oignons après un

traitement thermique à 80°C, 100°C, 120°C et à 150°C. Ils ont trouvés que celle-ci a enregistré une augmentation pour les six variétés étudiées pour être diminuée par la suite au-delà de 150°C.

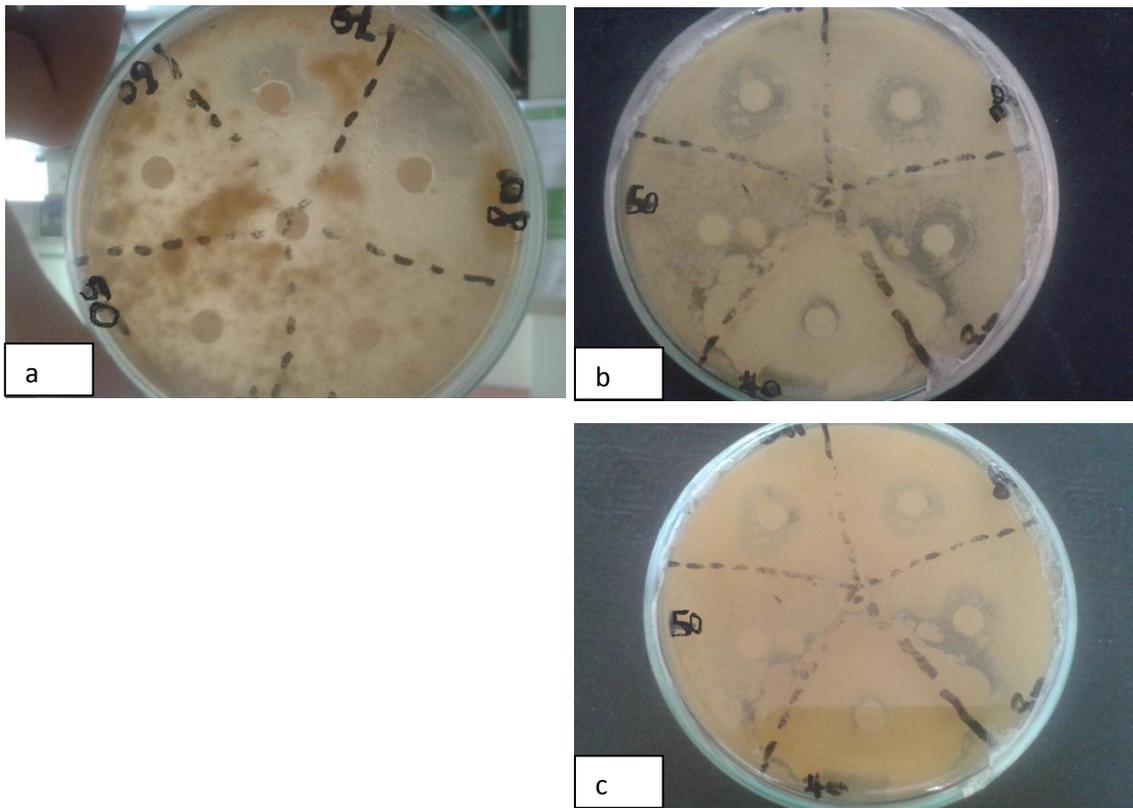
L'augmentation de l'activité antioxydante pendant le séchage convectif semble être contradictoire avec les changements des composés phénoliques et des thiosulfates. Il a été rapporté que les polyphénols dans un état d'oxydation pouvaient permettre le piégeage des radicaux, (Nicoli et *al.*, 1999). De plus, la génération et l'accumulation de mélanoidines de Maillard ayant un degré d'activité antioxydante variable pourraient également améliorer les propriétés antioxydantes à des températures élevées (Miranda et *al.*, 2009). Des résultats similaires concernant l'augmentation de l'activité antioxydante après le processus du séchage ont été trouvés par d'autres chercheurs. Dans l'étude de Chen et *al.* (2011), les résultats indiquent qu'un traitement à température du séchage plus élevée pourrait améliorer les effets de piégeage des radicaux DPPH et les effets de piégeage ABTS • 1 de la peau d'orange.

De même pour l'activité antifongique et cytotoxique de l'ail, les résultats obtenus après le séchage convectif de l'ail à différentes températures (40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C) ont montré que l'ail est capable de maintenir ses propriétés nutraceutiques tout en augmentant la température du séchage. Ainsi, à plus haute température (80°C), l'ail s'est avéré susceptible d'avoir une activité antifongique et cytotoxique plus élevée. Les résultats obtenus révèlent l'existence de la zone d'inhibition contre les deux champignons étudiés même après 7 jours d'incubation.

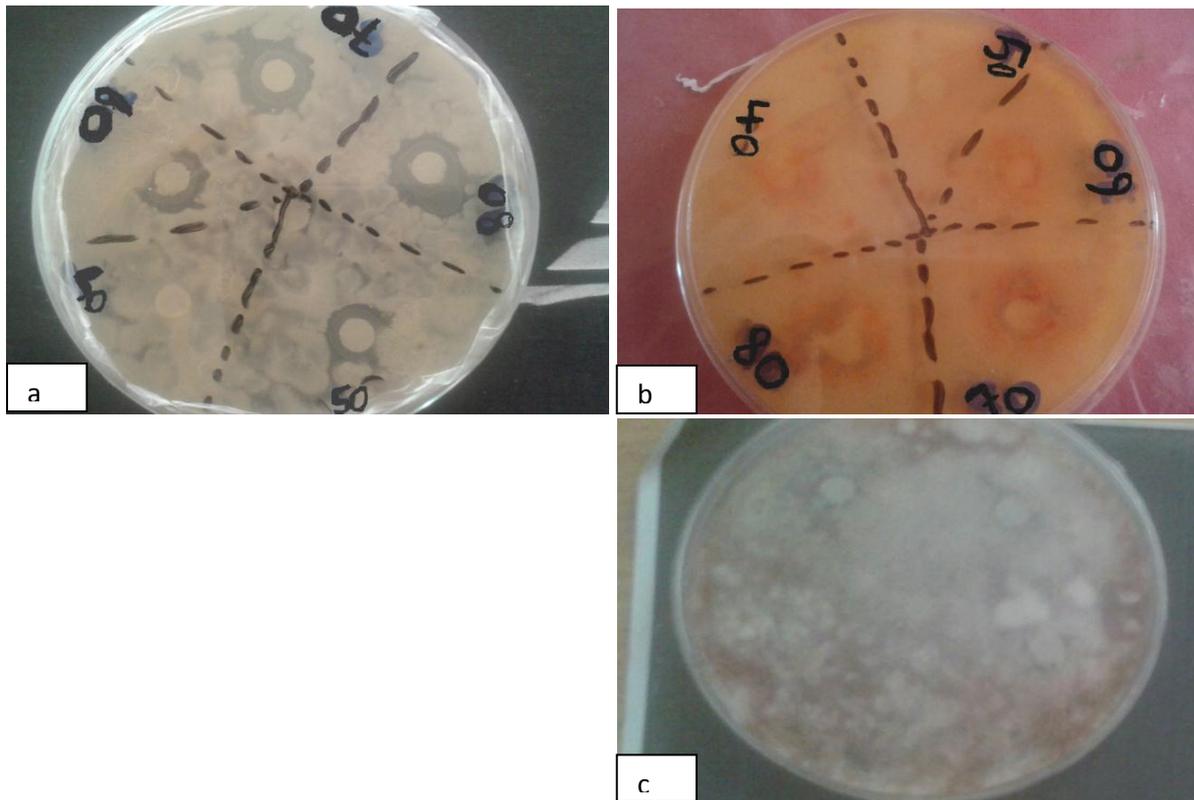


**Figure 88: Effet de la température sur la cytotoxicité de l'ail**

Des études similaires ont montré que l'ail conservait son activité biologique même avec des traitements à haute température. une autre étude s'est tenue dans le même objectif, tout en étudiant l'effet de la température sur l'activité antibactérienne de l'ail et de la cannelle, il a été décelé que pour la plupart des bactéries étudiées (*Bacillus cereus* et *E. coli*), l'ail (*A. sativum*) et la cannelle (*Cinnamomum zeylanicum*) ont conservé leur activité antibactérienne jusqu'à 120°C (Ranjan et al., 2012). Il est postulé que les propriétés antifongiques du jus d'ail sont dues à l'inhibition de la déshydrogénase succinique via l'inactivation du groupe thiol (Indu et al., 2006).



**Figure 89: Effet de la température sur l'activité antifongique de l'ail contre *Fusarium Oxysporium* après 24h (a), 3j (b) et 7j (c) d'incubation**



**Figure 90: Effet de la température sur l'activité antifongique de l'ail contre *Verticillium dalea* après 24h (a), 3j (b) et 7j (c) d'incubation**

### Conclusion

En conclusion, nos résultats soutiennent que l'ail conserve ses propriétés biologiques même à des températures plus élevées. La teneur en composés phénoliques a diminué rapidement à 50°C. Cependant, au-delà de 60°C, une augmentation remarquable de leur teneur a été enregistrée pour atteindre son maximum à 80°C. Quant aux thiosulfates, nous remarquons une tendance de dégradation de ces composés tout en augmentant la température du séchage. Contrairement aux composés phénoliques et aux thiosulfates, l'activité antioxydante augmente au fur à mesure que la température s'accroît pour atteindre son maximum à des températures de 80°C. Ainsi, à plus haute température (80°C), l'ail s'est avéré susceptible d'avoir une activité antioxydante plus élevée. De même pour l'activité antifongique et cytotoxique, les résultats obtenus après le séchage convectif de l'ail à différentes températures (40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C) ont montré que l'ail est capable de maintenir ses propriétés nutraceutiques tout en augmentant la température du séchage.

Le traitement thermique peut induire la formation de nouveaux composés à forte capacité antioxydant (Manzocco et *al.*, 2000); ces composés pourraient être formés par la réaction de Maillard (Manzocco et *al.* 2000; Wojdylo et *al.* 2009; Sánchez et *al.* 2013). Pour expliquer le phénomène, Les composants phénoliques présents dans l'ail, tels que le pyrogallol (benzene-1,2,3-triol) et l'acide gallique (3,4,5-trihydroxybenzoic acid), s'oxydent par l'action de la polyphénol oxydase, formant des quinones. Les quinones forment des complexes avec les composants aminés pour former des produits colorés (Hong et Kim, 2001). Différentes études indiquent que les quinones présentent des fortes activités biologiques (Zhang et *al.*, 1990, Weng et *al.*, 1992, Chen et Kunsch, 2004, Leticia et *al.*, 2014).

## CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à caractériser l'ail provenant de cinq régions du Maroc pour sa composition physico-chimique et en constituants bioactifs ainsi que l'évaluation de leur activité antioxydante, antibactérienne, antifongique et anticancéreuse.

L'activité antioxydante de l'ail des différentes régions étudiées a été déterminée par les tests d'ABTS et de DPPH. Le pouvoir inhibiteur des extraits aqueux d'ail contre les trois souches bactériennes a été étudié par le test de diffusion par puits et les concentrations minimales inhibitrices (CMI) ont été déterminées. L'activité antifongique a été testée sur les extraits aqueux et sur l'huile essentielle contre deux champignons phytopathogènes: *Fusarium oxysporium* et *Verticillium dahlia*. Quant à l'activité cytotoxique, la lignée de cellules tumorales P-815 a été soumise à l'action des huiles essentielles de l'ail provenant des cinq régions marocaines.

Les essais effectués sur les différents échantillons, nous ont permis de conclure que l'ail marocain contient des concentrations importantes en thiosulfates qui varient entre 6,539 et 6,751 mM. Les deux provenances de Tétouan et de Fès enregistrent les valeurs les plus élevées en composés soufrés suivis de celui de Ben Hmed.

Les échantillons d'ail étudiés dans l'ensemble étaient riches en composés phénoliques totaux, en flavonoïdes et en flavonols. Toutefois, les meilleurs teneurs en polyphénols ont été obtenus pour l'ail provenant de Béni Hssan et Fès.

L'activité antioxydante d'ail évaluée en utilisant le radical DPPH et l'ABTS a montré que tous les extraits ont été en mesure de réduire ces radicaux. Les meilleures capacités antioxydantes ont été obtenues pour l'ail de Tétouan et Fès. Une bonne corrélation a été établie entre l'activité antioxydante et la teneur en composés phénoliques et en thiosulfates prouvant que l'activité observée est due en grande partie à ces composés. Cependant, une telle corrélation n'a pas été établie entre l'activité antioxydante et la teneur en flavonoïdes et en flavonols totaux pour le test

ABTS. L'ail pourrait être considéré ainsi comme source d'antioxydants naturels pour des fins médicinales.

Les extraits aqueux d'ail utilisés dans notre étude, possèdent une activité antibactérienne importante vis-à-vis des trois souches bactériennes dont la souche la plus sensible est *klebsiella pneumoniae*. L'activité inhibitrice des extraits aqueux d'ail dépend de leur concentration, de la région de provenance et de la souche bactérienne.

L'ail révèle un effet inhibiteur contre les deux champignons étudiés *Fusarium oxysporum* et *Verticillium dahliae*. Le meilleur effet inhibiteur a été observé chez *Fusarium oxysporium*. Cette souche semble être plus sensible aux extraits aqueux de l'ail marocain. Pour *Verticillium Dillae*, la croissance mycélienne semble être dominante en réduisant ainsi les diamètres de la zone d'inhibition voir même la disparition de celle-ci pour toutes les régions étudiées et seulement après 3 jours d'incubation.

Pour l'activité cytotoxique, les résultats indiquent que l'ail montre une potentialité significative contre la viabilité et la prolifération de la lignée cellulaire P815 (mastocytome murine). Contrairement aux autres régions d'études, l'ail provenant de Marrakech (Ait Ourir) est le plus cytotoxique suivi de celui de Tétouan (Bni Hssan) avec des I50 de l'ordre de 31 et 55 µg/ml respectivement. D'une façon générale, les cinq provenances représentent une activité cytotoxique significative contre la lignée cellulaire P815.

Pour l'étude des conditions thermodynamiques de conservation et des cinétiques de séchage de l'ail, les courbes de sorption expérimentales de l'ail (*Allium sativum*. L) ont été déterminées par la méthode gravimétrique statique pour trois températures (30°C, 40°C et 50°C). Les résultats expérimentaux montrent que les isothermes d'adsorption et de désorption de l'ail présentent toutes le phénomène d'hystérésis et qu'elles ont une allure sigmoïdale qui caractérise tous les produits végétaux (Multon, 1980). Ces courbes de sorption sont ajustées par six modèles statistiques. L'analyse des paramètres statistiques R, EMR, ESM montre que

LESPAM est le meilleur modèle qui décrit l'ensemble des isothermes de sorption de l'ail.

Les expériences de séchage solaire convectif en couche mince de l'ail effectuées pour cinq températures (40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80 °C) ont montré que les courbes expérimentales obtenues ont une allure de séchage décroissante. Le principal facteur qui influe les cinétiques de séchage est la température de l'air asséchant.

L'étude d'impact du séchage solaire convectif sur la qualité de l'ail nous a permis de déduire que les composés phénoliques diminuent rapidement à 50°C mais une augmentation remarquable de leur teneur a été enregistrée au-delà de 60°C pour atteindre son maximum à 80°C. Les composés phénoliques pendant le séchage à 60°C, 70°C et 80 °C après le processus de dégradation initial étaient plus élevés que ceux de 50°C. Le phénomène est peut-être dû au temps d'exposition plus court de l'échantillon pendant le séchage à des températures de séchage plus élevées.

Pour les thiosulfates, la meilleure rétention a été enregistrée à 40°C, 50°C. Tout en augmentant la température de séchage, nous remarquons une tendance de dégradation de ces composés et une dégradation très significative a été observée pour la teneur en thiosulfates à 80 °C.

L'activité antioxydante augmente au fur et à mesure que la température s'accroît pour atteindre son maximum à des températures de 80°C. De même pour l'activité antifongique et cytotoxique de l'ail, les résultats obtenus après le séchage convectif de l'ail à différentes températures ont montré que l'ail est capable de maintenir ses propriétés nutraceutiques tout en augmentant la température de séchage. Ainsi, à plus haute température (80°C), l'ail s'est avéré susceptible d'avoir une activité antifongique et cytotoxique plus élevées.

## PERSPECTIVES

L'ail présente des potentialités nutritionnelles très importantes. Cependant, sa production à l'échelle nationale reste limitée. Il est donc nécessaire d'adopter une stratégie pour l'extension de la culture d'ail et introduire cette activité dans le schéma des produits stratégiques à haut rendement et lui accorder une importance particulière en matière d'accompagnement technique et financier des opérateurs qui y activent. Ensuite, encourager sa consommation et sa conservation par production de l'ail sous différentes formes et suppléments.

Après le séchage à différentes températures, l'ail maintient ses propriétés biologiques même à des températures plus élevées. De ce fait, l'enceinte de séchage devra être améliorée par l'installation d'équipements adéquats. Une évaluation du bilan énergétique du système doit être effectuée.

Les méthodes *in vitro* utilisées pour confirmer l'activité antioxydante, antibactérienne, antifongique et anticancéreuse des extraits d'ail sont insuffisantes et nécessitent la réalisation des tests *in vivo* et approfondir ces analyses dans le but d'avoir des meilleurs résultats exploitables, pour permettre une possible mise sur le marché de médicaments nutraceutiques à base d'ail qui seraient utilisés dans la prévention de plusieurs maladies.

# REFERENCES

- Abdul Ghani Momhamad J., 2010. Determination of Alliin and Allicin in different types Garlic using High Performance Liquid Chromatography. J. of university of anbar for pure science: Vol.4:N.2.
- Ackermann RT., Mulrow CD., Ramirez G., Gardner CD., Morbidoni L. et Lawrence VA., 2001. Garlic shows promise for improving some cardiovascular risk factors. Archives of Internal Medicine. 161 (6): 813-824.
- Agarwal Kailash C., 1996. Therapeutic Actions of Garlic Constituents. Medicinal Research Reviews, Vol. 16, No. 1, 111-124.
- Agrimer F., 2017. l'ail en 2016-2017, Bilan de campagne.
- Ahmed-Zaid A., 1999. Optimisation des capteurs solaires plans a air, application au séchage de produits agricoles et de la pêche, thèse doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
- Ahouannou C., 2001. Etude du Sechage de Produits Agroalimentaires Tropicaux : Cas du manioc, du gingembre, du gombo et du piment, thèse de doctorat, Université Nationale de Benin.
- Akintobi OA, Nwanze JC, Ogele JO, Idowu AA, Onianwa O, Okonko IO., 2013. Antimicrobial Activity of Allium sativum (Garlic) Extract against Some Selected Pathogenic Bacteria. Nature and Science;11(1).
- Afzal M., Ali M., Thomson M., Armstrong D., 2000. Garlic and its medicinal potentiel. Inflammopharmacology. 8: 123-48.
- Alder R., Lookinland S., Berry JA. et Williams M.A., 2003. Systematic review of the effectiveness of garlic as an anti-hyperlipidemic agent. Journal of the American Academy of Nurse Practitioners. 15 (3) : 120-129.
- Algadi MZA., Elgasim EA. and Ibrahim FS., 2014. Physicochemical properties of garlic (Allium Sativum) paste treated with ascorbic and citric acids. International Journal of Science, Environment ISSN 2278-3687 (O) and Technology, Vol. 3, No 6, 1932 – 1942.
- Alfaro S., Mutis A., Quiroz A., Seguel I., Scheuermann E., 2014. Effects of Drying Techniques on Murtilla Fruit Polyphenols and Antioxidant Activity. Journal of Food Research; Vol. 3, No. 5; ISSN 1927-0887 E-ISSN 1927-0895 Published by Canadian Center of Science and Education.
- Allen J., 2009. La culture de l'ail, <http://www.omafra.gov.on.ca/french/crops/facts/09-012w.htm> (accessed 3.2.16).
- Amagase H., Petesch BL., Matsura H., Kasuga S and Itakura Y., 2001. Intake of garlic and its bioactive components. Journal of Nutrition. 131, 955s-962s.
- Ankri S. et Mirelman D., 1999. Antimicrobial properties of allicin from garlic. Microbes and Infection. 1 : 125–9.
- Apawu AK., 2009. Faculty of the Department of Chemistry East Tennessee State University; 11.
- Arzanlou M, Bohlooli S., 2010. Introducing of green garlic plant as a new source of allicin. Food Chemistry; 120 179–183.
- Audigie CL and Dupont G., 1982. Principes des méthodes d'analyses biochimiques, Paris, pp. 566-567.

Auger J, Lecomte C., Thibout E., 1993. Les composés soufrés des *Allium* les insectes et leur production leurs activités biologiques chez les insectes et leur production. *Acta botanica Gallica*, 1•10 (2), 157-168.

Aware RS. and Thorat BN., 2011. Garlic under various drying study and its impact on allicin retention. *Drying Technology*, vol. 29 no. 13, pp. 1510–1518.

Babu SSV., Shareef MM., Shetty PKA., Shetty TK., 2002. HPLC method for amino acids profile in biological fluids and inborn metabolic disorders of aminoacidopathies. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 17, 7-26.

Bachmann J., 2008. Garlic: Organic Production Publication Summary ATTRA National Sustainable Agriculture Information Service. <https://attra.ncat.org/atrapub/summaries/summary.php?pub=29> (accessed 10.09.15).

Balasantil S., Rao KS. et Nagini S., 2003. Altered cytokeratin expression during chemoprevention of hamster buccal pouch carcinogenesis by S-allylcysteine. *Polish Journal of Pharmacology*, 55 (5) : 793-798.

Bahnasawy AH., 2007. Some Physical and Mechanical Properties of Garlic. *International Journal of Food Engineering*. Volume 3, Issue 6, Article 7.

Barros MA., 2001. Importância econômica e social. In: BELTRÃO, N. E. de M; VIEIRA, D. J. O. *Agronegócio do gergelim no Brasil*. Campina Grande: Embrapa Algodão; Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. 348.

Beato MV., Orgaz F., Mansilla F., Montañó A., 2011. Changes in Phenolic Compounds in Garlic (*Allium sativum* L.) Owing to the Cultivar and Location of Growth. *Plant Foods Hum Nutr*.66:218–223.

Beier RC., Nigg HN., 1992. Natural toxicants in food. In: *Phytochemical Resources for Medicine and Agriculture*, Nigg H.N. et Seigler D.S. New York: Plenum Press, 201-223.

Béliveau R., Gingras D., 2005. *La prévention et le traitement du cancer par l'alimentation. J Les aliments contre le cancer* Éd. du Trécarré, Canada, 2005.

Benhamou Amina., 2010. Optimisation d'un nouveau système de séchage solaire modulaire pour plantes aromatiques et médicinales. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid.

Benavente-Garcia O., Castillo J. and Lorente J., 2000. Antioxidant activity of phenolics extracted from *oleaeuropaea* L leaves, *Food Chemistry*, 68: 457-62.

Bezanger-Beauquesne L, Pinkas M, Torck M et Troutin F, 1990. *Plantes médicinales des régions tempérées*. Maloine édition.

Block E., 1985. The chemistry of garlic and anions. *Scientific American*.1985; 252: 94-9.

Block E., Amahd S., Jain MK., Crecely RW., Apitz Castro R., Cruz M.R., 1984. (E,E)-Ajoene: a potent antithrombotic agent from garlic. *Journal of the American Chemical Society*, 106 : 8295-8296.

Block E, 2010. *Garlic and Other Alliums: The Lore and the Science*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Blumenthal M, Goldberg A et Brinkman J., 2000. *Expanded Commission E Monographs*, American Botanical Council, publié en collaboration avec Integrative Medicine Communications, États-Unis.

- Bimbenet J., Bonazzi C, Dumoulin E., 2002. L'eau en séchage, stockage et réhydratation dans l'eau dans les aliments, Coord. : Le Meste M., Lorient D., Simatos D., Editions Tec&Doc, Paris.
- Bocchini P., Andalo C., Pozzi R., Galletti GC., A. Antonelli., 2001. *Analytica Chimica Acta*, 441, 37.
- Bokaeian M et Bameri Z., 2013 June. In Vitro Antibacterial Properties of Aqueous Garlic Extract (AEG) Against Multidrug-Resistant Enterococci. *Zahedan Journal of Research in Medical Sciences*; 15(6): 43-49.
- Bonaduce I., Colombini MP., Diring S., 2006. Identification of garlic in old gildings by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1107. 226–232.
- Borek C., 2001. Antioxidant health effect of aged garlic extract. *Journal of Nutrition*. 131 : 1010S-1015S.
- Boscher J., Auger J., Mandon N. et Ferary S., 1995. Qualitative and quantitative comparison of volatile sulphides and flavour precursors in different organs of some wild and cultivated garlic. *Biochemical Systematics and Ecology.*, 23, 787-791
- Bozin B., Neda MD., Isidora S., Anackov G., Ruzica I., 2008. Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae). *Food Chemistry* 111: 925–929.
- Brady JF., Ishizaki H., Fukuto JM., Lin MC., Fadel A., Gapac JM., and Yang CS., 1991. Inhibition of Cytochrome P-450 2E1 by Diallyl Sulfide and Its Metabolites. *Chemical Research in Toxicology*. 4, 642.
- Calvey EM., White KD., Matusik JE., Sha D. and Block E., 1998. Allium chemistry: Identification of organosulfur compounds in ramp (*allium tricoccum*) homogenates. *Phytochemistry*, 49 (2), 359.
- Cantwell M., 2000. Alliin in Garlic. *Perishables Handling Quarterly*, 102 : 5-6.
- Cardelle-Cobas A., Moreno FJ., Corzo N., Olano A., and Vilamiel M., 2005. Assessment of Initial Stages of Maillard Reaction in Dehydrated Onion and Garlic Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 9078-9082.
- Casado FJ., Lopez A., Rejano L., Sanchez AH., Montano A., 2004 Nutritional composition of commercial pickled garlic. *European Food Research and Technology* 219:355–359. DOI 10.1007/s00217-004-1003-5.
- Cellini L., Di Campli E., Masulli M., Di Bartolomeo, S. et Allocati N., 1996. Inhibition of *Helicobacter pylori* by garlic extract (*Allium sativum*). *FEMS Immunology and Medical Microbiology* 13 : 273 –277.
- Cervantes Salgado MA., 1988. Etude expérimentale et modélisation du séchage à l'air chaud de la pulpe de betterave et du manioc, thèse de doctorat, INP Toulouse.
- Chaux Cl., Foury Cl., 1994. Production légumière - tome1, Généralités (série Agriculture d'aujourd'hui) Edition Tec et Doc Lavoisier Paris, Londres, New York.
- Chen HW., Tsai CW., Yang JJ., Liu CT., Kuo WW., and Lii CK., 2003. The combined effects of garlic oil and fish oil on the hepatic antioxidant and drug-metabolizing enzymes of rats. *British Journal of Nutrition*, 89, 189–200.

- Chen ML., Deng-Jye Y., Shih-Chuan L., 2011. Effects of drying temperature on the flavonoid, phenolic acid and antioxidative capacities of the methanol extract of citrus fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) peels. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 1179–1185.
- Chen XL., Kunsch C., 2004. Induction of cytoprotective genes through Nrf2/antioxidant response element pathway: a new therapeutic approach for the treatment of inflammatory diseases. *Current Pharmaceutical Design*, 10, 879e891.
- Choi Y. et al., 2006. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chemistry*, London, v. 99, n. 2, p. 381-387.
- Chowdhury AK., Ahsan M., Islam SN., et Ahmed ZU., 1991. Efficacy of aqueous extract of garlic and allicin in experimental shigellosis in rabbits. *Indian Journal of Medical Research*. 93 : 33-36.
- Chung DS., Pfoest, HB., 1967. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II: Development of the general isotherm equation. *Transactions of the ASAE* 10, 552e555.
- Classification des Angiospermes selon Cronquist.  
<http://herbierfrance.free.fr/Classification%20Cronquist.htm> (accessed 08.09.15).
- Colak A., 2004. Effect of plant extracts on in vitro development of *F. oxysporum* f. sp. *Radicis*. *AGRIS: International Information System for the Agricultural Science and Technology*.
- Chung LY., 2006. The antioxidant properties of garlic compounds: allyl cysteine, alliin, allicin, and allyl disulfide. *Journal of Medicinal Food*, 9 (2) : 205-213.
- CTIFL - Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes., 2016. Analyse du marché et perception de l'ail, Etat des lieux de la filière ail française- facteurs de compétitivité et organisation.
- Cui J, Huang L., Zhao A. et al., 2003. Guggulsterone is a Farnesoid X Receptor antagonist in coactivator association assays but acts to enhance transcription of bile salt export pump I *Biol. Chem.*, 278,12,10214-10220.
- Curtis A. & Race D., 1998. Carob agroforestry in the low rainfall Murray valley: A market and economic assessment. Publication N°98/8. Rural Industry Research and Development Corporation (RIRDC), Australia.
- Daif N., 1993. L'ail, *Allium sativum* L. (Liliacées) : de la tradition à ses perspectives en thérapeutique moderne. Th. : Pharm. : Nancy 1. 12., 104 f.
- Deboise D., 2001. L'ail, histoire, culture, chimie, actions pharmacologiques, utilisations. Thèse : Pharmacie : Lille.
- Delmas AM., 1983. Guide des plantes dangereuses - 2e éd. Paris: Maloine. 200 p.
- Damrau F., Ferguson EA., 1949. The Modus Operandi of Carminatives: The Therapeutic Value of Garlic in Functional Gastrointestinal Disorders. *The American Journal of Gastroenterology*, 16 (5) : 411-419.
- Darinmou, 2000. Conseil pour le consommateur. Laboratoire darinmou. Site [darinmou.com/conseil.pdf](http://darinmou.com/conseil.pdf)

- Davis SR., Perrie R. et Apitz-Castro R., 2003. The in vitro susceptibility of *Scedosporium prolificans* to ajoene, allitridium and a raw extract of garlic (*Allium sativum*). *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 51 (3) : 593-597.
- Desmonts MH., 2001. Traitements ionisants en agroalimentaire. In : Federighi M. et Tholozan JL., Traitements ionisants et hautes pressions des aliments, 20-27. Edition Economica, Paris.
- Dethier B., Nott K., Comm ML., 2013. (Bio) synthesis, extraction and purification of garlic derivatives showing therapeutic properties. *Applied Biological Sciences*, 78(1), 149.
- Dewanto V., Wu X., Adom KK., Liu RH., 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, pp. 3010-3014.
- Djendoubi MN., Boudhrioua MN., Kechaou N., Courtois F., Bonazzi C., 2012. Influence of air-drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. *Food and Bioprocess Technology*, 90, 433-441.
- Doymaz I., 2004. Pretreatment effect on sun drying of mulberry fruits (*morus alsa*, L.). *Journal of Food Engineering*, 65: 205-209.
- Doymaz I., Pala M., 2003. The thin-layer drying characteristics of corn. *Journal of Food Engineering* 60, 125–130.
- Dubois MKA., Gilli YK., Hamilton PA., 1956. Colometrie method for determination of sugari et related substances, *Analytical Chemistry Journal*. Vol. 28, pp. 350-356.
- Dupont F., Guinard JL., 2007. Botanique: Systématique moléculaire. 14 ème édition. ed. Masson, Issy les Moulineaux, ISSN 9782294741173.
- Durairaj S et al., 2009. In vitro Antibacterial Activity and Stability of Garlic Extract at Different pH and Temperature. *Electronic Journal of Biology*, Vol. 5(1): 5-10.
- Edetraut kroger., 2002. Quebec Pharmacie. Vol 49, n°10
- Emilie F., 2009. Connaissance des aliments. Bases alimentaires et notionnelles de la déitique. 2ème Edition Lavoisier. ISBN : 978-7430-1156-7.
- Engeland RL., 1991. Growing great garlic: the definitive guide for organic gardeners and small farmers. Filaree Productions, Okanogan, WA.
- Essman EJ., 1984. The medical uses of herbs *Fitoterapia*. 55: 279-289.
- Favier JC., Ripet JL., Toque C., Feinberg M., 1995. Répertoire général des aliments Table de composition INRA, CNEVA, Ciqual Tec et Doc /Paris, 897.
- Ferary S., Auger J., 1996. What is the true odour of cut *Allium*? Complementarity of various hyphenated methods: gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-mass spectrometry with particle beam and atmospheric pressure ionization interfaces in sulphenic acids rearrangement components discrimination. *Journal of chromatography A*, 750, 1-2, 63.
- Fischer G., 1995. *Allium sativum* and *Allium ursinum*: Part 1 Chemistry, analysis, history, botany. *Phytomedicine*, vol 4, pp 323-339.
- Freeman GG., 1975. Distribution of flavour components in onion (*Allium cepa* L.), leek (*Allium porrum*) and garlic (*Allium sativum*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*., 26, 471-481.

- Gálvez AV, Scala KD., Rodríguez K., Mondaca RL., Miranda M, López J, Won MP., 2009. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper. *Food Chemistry* 117, 647–653.
- Gaullejac Saint-Cricq N, Provost C, and Vivas N., 1999. Comparative Study of Polyphenol Scavenging Activities Assessed by Different Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47, 425–431.
- Goetz P., Ghédira K., 2012. *Phytothérapie anti-infectieuse, Collection phytothérapie pratique*. Springer, Paris.
- Gonzalez-Fandos F., Garcia-Lopez Mi., Sierra Mi. et Otero A., 1994. Staphylococcal growth and enterotoxins (A-D) and thermonuclease synthesis in the presence of dehydrated garlic. *J. Appl. Bacteriol.* 77 : 549-552.
- Gorinstein S., Drzeviecki., 2005. Comparaison of the bioactive compounds and antioxidant potentials of fresh and cooked Polish Ukrainian and israelien garlic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(7):2726-2732.
- Gorinstein S, Leontowicz H. et al., 2006. Raw and boiled garlic enhances plasma antioxidant activity and improves plasma lipid metabolism in cholesterol-fed rats. *Journal of Life Sciences* ; 78(6):655-663.
- Grainge M. and Ahmed, S., 1988. *Handbook of plants with pestcontrol properties*. New York, John Wiley & Sons. 470 p.
- Grun-Thomas., Stéphanie., 1998. *Etude de trois plantes médicinales et condimentaires : l'ail, le safran, le romarin* Th. : Pharm. : Nancy 1 : 63., 137 f.
- Girre L., 2001. *Les plantes et les médicaments : l'origine végétale de nos médicaments*. Paris : Delachaux et Niestlé. 253 p.
- Guide d'ail, guide de production sous régie biologique, filière des plantes médicinales biologique du Québec, édition 2009.
- Gulfranz M., Imran M., Khadam S., Ahmed D., Muhammad JA., Kashis SA., Irfan M and Mehmood S., 2014. A comparative study of antimicrobial and antioxidant activities of garlic (*Allium sativum* L.) extracts in various localities of Pakistan. *African Journal of Plant Science*, 8 (6): 298-306.
- Guyonnet D., Belloir C., Suschetet M., Siess MH., and Le Bon AM., 2001. Antimutagenic activity of organosulfur compounds from *Allium* is associated with phase II enzyme induction. *Mutat Res.* 495, 135.
- Hala MA., 2011. Comparative Antioxidant Activity Study of Some Edible Plants Used Spices in Egypt. *Journal of American Science*; 7(1).
- Han J., Lawson, L., Han, G., and Han, P., 1995. A spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfinates. *Analytical Biochemistry* 225, 157-160.
- Hassan HT., 2004. Ajoene (natural garlic compound): a new anti-leukaemia agent for AML therapy. *Leukemia Research*. 28 (7) : 667-71.
- Hawllader MNA., & al., 1991. Drying Characteristics of Tomatoes, *Journal of Food Engineering*. 14, pp. 259-268.

- Helen A., Rajasree CR., Krishnakumar K., Augusti KT. et Vijayammal PL., 1999. Antioxidant role of oils isolated from garlic (*Allium sativum* Linn) and onion (*Allium cepa* Linn) on nicotine-induced lipid peroxidation. *Vet Hum Toxicol.* 41 (5): 316-319.
- Heyrovsky J., 1970. Determination of Isokinetic Temperature, *Nature*, Vol. 227, pp. 66 – 67.
- Hickey M., 2012. Growing garlic in NSW. Department of Primary Industries, ISSN 18326668.
- Hilaire MW., Fabrice TD., Tiencheu B., Linder M., 2013. Antioxidant potential of methanolic extracts and powders of some Cameroonian spices during accelerated storage of soybean oil. *Advances in Biological Chemistry*, 3: 304-313.
- Hong S., Kim DM., 2001. Storage quality of chopped garlic as influenced by organic acids and high-pressure treatment *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 81, 397-403.
- Horie H.; Yamashita K.; Ichiro., 2006. Non-derivatized analysis of methiin and alliin in vegetables by capillary eletrophoresis. *Journal of Chromatography A*; 1132, 337-339.
- Hubbard GP., Wolfram S., Lovegrove J.A., Gibbins JM., 2004. Ingestion of quercetin inhibits platelet aggregation and essential components of the collagen-stimulated platelet activation pathway in humans. *Journal of Thrombosis and Haemostasis*, 2 : 2138-2145.
- Iberl B, Winkler G, Muller B, Knobloch K., 1990. Quantitative determination of allicin and alliin from garlic by HPLC. *Planta Med.* 56: 320-326.
- Ichikawa M., Ide N., Ono K., 2006. Changes in Organosulfur Compounds in Garlic Cloves during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (13): 4849-4854.
- Ichikawa M., Ide N., Yoshida J., Yamaguchi H., Ono K., 2006. Determination of seven organosulfur compounds in garlic by highperformance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 54, 1535–1540.
- Idlimam A., Lamharrar A., Abdenouri N., Akkad S., Ehtmane Kane CS., Jamali A and Kouhila M., 2008. Thermodynamic Properties and Moisture Sorption Isotherms of *Argania spinosa* and *Zygophyllum gaetulum*. *Journal of Agronomy* 7 (1): 1-14.
- Ifesan BOT., Fadipe EA. and Ifesan BT., 2014. Investigation of Antioxidant and Antimicrobial Properties of Garlic Peel Extract (*Allium sativum*) and Its Use as Natural Food Additive in Cooked Beef. *Journal of Scientific Research & Reports* 3(5): 711-721, Article no. JSRR.2014.007.
- Indu MN., Hatha AAM., Abirosh C., Harsha U., Vivekanandan G., 2006. Antimicrobial activity of some of the south-Indian spices against serotypes of *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Listeria monocytogenes* and *Aeromonas hydrophila*. *Braz. Journal of. Microbiology.* 37(2):153-158.
- Islam MS., Kusumoto Y., and Abdulla Al-Mamun M., 2013. Cytotoxicity and Cancer (HeLa) Cell Killing Efficacy of Aqueous Garlic (*Allium sativum*) Extract. *Journal of Scientific Research.* 3 (2), 375-382.
- Ismail A., Marjan ZM., Foong ChW., 2004. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. *Food Chemistry*, 87, pp. 581-586.
- Iwalokun BA et al., 2004. In Vitro Antimicrobial Properties of Aqueous Garlic Extract Against Multidrug-Resistant Bacteria and *Candida* Species from Nigeria. *Journal of Medicinal Food* 7 (3), 327-333.

- Jannot YC., juillet 2008. Cours Isothermes de sorption : modèles et détermination, Bordeaux, Université Bordeaux I, laboratoire TREFLE.
- Jansen H., Müller B and Knobloch K., 1987. Allicin characterization and its determination by HPLC. *Planta Medica*. 53 (6) 559-562.
- Januškevičius A, Januškevičienė G, Andrulevičiūtė V., 2012. Chemical composition and energetic values of selected species in Lithianian supermatkets. *Veterinarija Ir Zootechnika (Vet Med Zoot)*. T. 58 (80).
- Jasamai M., Hui CS., Azmi N and Kumolosasi E., 2016. Effect of *Allium sativum* (garlic) methanol extract on viability and apoptosis of human leukemic cell lines. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*; 15 (7): 1479-1485.
- Josling P., 2001. Preventing the common cold with a garlic supplement: a double-blind, placebo-controlled survey. *Adv. Ther.* 18 (4) : 189-193.
- Kasuga S., Uda N., Kyo E., et *al.*, 2001. Pharmacologie activities of Aged Garlic Extract in comparison with other Garlic Preparations. *Journal of Nutrition*, 131, 3S, 1080S-1084S.
- Kavita S., Eun YK., Awraris DA., Soyoun H., Shivraj HN., Eul TL., Se WP., 2015. Temperature-dependent studies on the total phenolics, flavonoids, antioxidant activities, and sugar content in six onion varieties. *Journal of food and drug analysis* 23 243-252.
- Kechaou N., 2000. Etude théorique et expérimentale du processus de séchage de produits agro-alimentaires, thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences de Tunis, 192 p.
- Kim KM., Chun SB., Koo MS., Choi WJ., Kim TW., Kwon YG., Chung HT., Billiar TR. et Kim YM., 2001. Differential regulation of NO availability from macrophages and endothelial cells by the garlic component S-allyl cysteine. *Free Radical Biology and Medicine*. 30 (7): 747-756.
- Kima JS, Kanga OJ, Gweon OC., 2013. Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. *Journal of functional foods* 5: 80 –86.
- Kinalski T., Noreña PCZ., 2014. Effect of Blanching Treatments on Antioxidant Activity and Thiosulfinate Degradation of Garlic (*Allium sativum* L.). *Food Bioprocess Technol* DOI 10.1007/s11947-014-1282-1.
- Kjeldahl J., 1883. A new method for the determination of nitrogen in organic matter. *Z. Analytical Chemistry*, 22(1), 366-382.
- Kouhila M., Idlimam A., Lmaharrar A., 2016. Isotherme de sorption et séchage solaire convectif des plantes aromatiques et médicinales. 1<sup>ère</sup> édition 2016. Université Cadi Ayyad, Ecole Normale Supérieure, Marrakech, Equipe de l'Energie Solaire et des plantes Aromatiques et médicinales.
- Kouhila, M. 2001. Etude expérimentale et théorique de cinétiques de séchage convectif partiellement solaire des plantes médicinales et aromatiques (menthe, verveine, sauge et eucalyptus) de la région de Marrakech, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Cadi Ayyad. Marrakech, 170 p.
- Krokida MK., Karathanos VT., Maroulis ZB., Marinos-Kouris y D., 2003. Drying kinetics of some vegetables. *J. Food Eng.* 59(4), 391-403.
- Kweon S., Park KA., and Choi H., 2003. Chemopreventive effect of garlic powder diet in diethylnitrosamine-induced rat hepatocarcinogenesis *Life Sciences* 73 2515 – 2526.

L'ail et la santé, [www.blujean.fr/Aliments/Ail.php](http://www.blujean.fr/Aliments/Ail.php)

Lagunas LM., 2007. L'effet des conditions variables de séchage sur la cinétique de séchage et la qualité de l'ail. Thèse. Département des sciences des aliments et de nutrition. Faculté des sciences de l'agriculture et de l'alimentation. Université Laval Québec.

Lagunas LM. and Castaigne F., 2008. Effect of temperature cycling on allinase activity in garlic. *Food Chemistry*. 111, 56–60.

Lahsasni S., Kouhila M., Mahrouz M., Kechaou N., 2002. Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode (*Opuntia ficus indica*) at different temperature, *Energy Convection and Management*, vol. 44. Pp. 923-936.

Lamharrar A., Idlimam A., and Kouhila M., 2007. Thermodynamic properties and moisture sorption isotherms of *Artemisia herba-alba*. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 10 N°3, 311 – 320

Lamharrar A., Idlimam A., Kouhila M., 2015. Thin layer forced convective solar drying characteristics of *Artemisia herba-alba*. *Journal of Materials and Environmental Science*. 6 (1) 264-271.

Larousse J., 1991. La conserve appertisée. Aspects scientifiques techniques et économiques. Lavoisier ISBN : 2-85206-603-3. P2-242-243.

Lawson LD., ZJ. Wang, BG., 1991. Hughes, Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(en)yl thiosulfinates in commercial garlic products, *Planta Medica*. 57, 363–370.

Lawson LD. and Hughes BG., 1992. Characterization of the Formation of Allicin and Other Thiosulfinates from Garlic. *Planta Medica*, 58, 345-350.

Lawson LD., Gardner CD., 2005. Composition, stability, and bioavailability of garlic products used in a clinical trial. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 6254–6261.

Lawson LD., 1996. The composition and chemistry of garlic cloves and processed garlic, in : Liphapayom W., Wattanawichit W., and Satayavut K., 2014. A Study Comparing Essential Oil Composition between Extracts of Thai and Chinese Garlics. *Proc. IS on Medicinal and Aromatic Plants, Acta Horticulturae*. 1023.

Lavialle/Prelois E., 1993. Du séchage d'une noix aux procédures de gestion d'un séchoir : Analyse en termes de qualité et d'énergie, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1.

Leblond N., 2006. Les *Allium* de Midi-Pyrénées, Conservatoire botanique pyrénéen. *Isatis* n°6.

Leclerc H., 1976. Précis de phytothérapie : essai de thérapeutique par les plantes françaises. Paris : Masson.363 p.

Leelarungrayub N, Rattanapanone V, et al., 2006. Quantitative evaluation of the antioxidant properties of garlic and shallot preparations. *Journal of Nutrition*; 22(3):266-74.

Leticia X., Lopez-Martinez., Kirk L. Parkin, Hugo S. Garcia., 2014. Antioxidant and quinone reductase inducing activities of ethanolic fractions from purple maize. *LWT - Food Science and Technology* xxx,1-6.

Leung Albert Y, 1980. *Encyclopedia of common natural ingredients used in food drugs and cosmetics*. Wiley-Interscience Publication New York.

- Lien EJ., Ren S., Bui HH. & Wang R., 1999. Quantitative structure-activity relationship analysis of phenolic antioxidants, *Free Radic Biol Med*, 26: 285-294.
- Lisciani S., Gambelli L., Alessandra, Marconi DS., Camilli E., Rossetti C., Gabrielli P., Aguzzi A., Temperini O., Marletta L., 2017. Carbohydrates Components of Some Italian Local Landraces: Garlic (*Allium sativum* L.). *Sustainability*, 9, 1922; doi:10.3390/su9101922.
- Lopez J., Uribe E., Vega-Gálvez A., Miranda M., Vergara J., Gonzalez E., Di Scala K., 2010. Effect of Air Temperature on Drying Kinetics, Vitamin C, Antioxidant Activity, Total Phenolic Content, Non-enzymatic Browning and Firmness of Blueberries Variety O'Neil. *Food Bioprocess Technol* 3:772–777 DOI 10.1007/s11947-009-0306-8.
- Lu HF., Sue CC., Yu CS., Chen SC., Chen GW. et Chung JG., 2004. Diallyl disulfide (DADS) induced apoptosis undergo caspase-3 activity in human bladder cancer T24 cells. *Food and Chemical Toxicology*. 42 (10) : 1543-1552.
- Madamba PS., Driscoll RH. & Buckle KA., 1994. Shrinkage, Density and Porosity of Garlic during Drying. *Journal of Food Engineering* 23. 309-319.
- Madamba PS., Driscoll RH. & Buckle KA., 1996. Enthalpy-Entropy Compensation Models for Sorption and Browning of Garlic. *Journal of Food Engineering* 28 (109-119).
- Mansor N, Heng HJ, Samsudin SJ, Suriati S, and Uemura Y., February 2016. Quantification and Characterization of Allicin in Garlic Extract. *Journal of Medical and Bioengineering* Vol. 5, No. 1.
- Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli MC., Lericri CR., 2000. Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science and Technology*, 11(9–10), 340–346.
- Martin-Lagos RA., Olea Serrano MF., and Ruiz Lopez MD., 1994. Determination of organic sulphur compounds in garlic extracts by gas chromatography and mass spectrometry. *Food Chemistry* 53, 91-93.
- Marzougui Saida Medjeldi., 2012. Peroxydase d'origine végétale : purification, caractérisation biochimique, immobilisation et application dans la détermination des peroxydes au niveau des aliments conservés. Thèse de doctorat.
- Matsura H., 2001. Saponins in Garlic as modifiers of the risk cardiovascular disease. *Journal of Nutrition*., 131, 3S, 1000S-1005S.
- May BK., Perré P., 2002. The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant drying flux period in foodstuff. *J. Food Eng.* 54,:271-282.
- Mayachiew P. & Devahastin S., 2008. Antimicrobial and antioxidant activities of Indian gooseberry and galangal extracts. *Food Science and Technology* 41; pp. 1153-1159.
- Mazzola M., Granatstein DM., Elfving, DC and Mullinix KM., 2001. Suppression of specific apple root pathogens by Brassica napus seedmeal amendment regardless of glucosinolate content. *Phytopathology* 91 : 673-679.
- Meddeb W., 2008. Etude des effets des rayonnements ionisants sur les propriétés biochimiques et biologiques de l'ail (*Allium Sativum*). Mastère Substances Naturelles Thérapeutiquement Actives.
- Medjoudj Hacène, 2007. Etude du comportement au séchage de six légumes : Carotte, courgette, cardon, pomme de terre, ail et oignon. Master en Sciences Alimentaires, option :

- Biochimie et Technologie Alimentaire. Université Mentouri de Constantine. Institut de la Nutrition de l'Alimentation et des Technologies Agro-Alimentaires.
- Mendez LL, 2006. L'effet des conditions variables de séchage sur la cinétique de séchage et la qualité de l'ail. Thèse. Département des sciences des aliments et de nutrition. Faculté des sciences de l'agriculture et de l'alimentaion. Université Québec.
- Miean KH, Mohamed S., 2001. Flavoinoid (myricetin quercetin kaempferol) content of edible tropical plant Description. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(6) : 3106-3112.
- Miller NJ. & Rice-Evans CA., 1997. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink, *Food Chemistry*, 60: 331.
- Miller NJ., Sampson J., Candeias LP., Bramley PM., Rice-Evans CA., 1996. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Letters*, 384, 240-242.
- Miranda M., Maureira H., Rodríguez K, Vega-Gálvez A., 2009. Influence of temperature on the drying kinetics, physicochemical properties, and antioxidant capacity of Aloe Vera (*Aloe Barbadosis* Miller) gel. *Journal of Food Engineering* 91, 297–304.
- Mirelman D., Monheit D. et Varon S., 1987. Inhibition of growth of *Entamoeba histolytica* by allicin, the active principle of garlic extract *Allium sativum*. *Journal of Infection Diseases*. 156 : 243–244.
- Miron T., Wilchek M., Sharp A., Nakagawa Y., Naoi M., Nozawa Y., Akao Y., 2008. Allicin inhibits cell growth and induces apoptosis through the mitochondrial pathway in HL60 and U937 cells. *Journal of Nutritional Biochemistry* 19 524–535.
- Moon J. K. & Shibamoto T., 2009. Antioxidant Assays for Plant and Food Components. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 57: 1655–1666.
- Morgane D., 2013. Les différents moyens de conservation des aliments. Diététicienne RSD, P :1-14.
- Mosmann T., 1983. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxic assay. *Journal of Immunology Methods* 65: 55-63.
- Mukhtar et Sana., 2012. Antibacterial activity of aqueous and ethanolic extracts of garlic, cinnamon and turmeric against *Escherichia coli* atcc 25922 and *Bacillus subtilis* dsm 3256. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, Pages: 131-136. Available online at [www.ijabpt.com](http://www.ijabpt.com).
- Multon JL., 1980. Etat de liaison de l'eau dans les aliments, *Problemes fondamentaux de sechage*, ATP-PIRDES.
- Murielle M., 2009. *Nutrition humain et sécurité alimentaire*. Edition Lavoisier, ISBN : 987-2-7430-1072-0.
- Nakagawa H., Tsuta K., Kiuchi K., Senzaki H., Tanaka K., Hioki K. et Tsubura A., 2001. Growth inhibitory effects of diallyl disulfide on human breast cancer cell lines. *Carcinogenesis*. 22 (6): 891-897.
- Naganawa R., Iwata N., Ishikawa K., Fukuda H., Fujino T. et Suzuki A., 1996. Inhibition of microbial growth by ajoene, a sulfur-containing compound derived from garlic. *Applied Environmental Microbiology* 62: 4238–4242.

- Nagourney RA., 1998, Garlic: Medicinal food or nutritious medicine. *J. Médicinal Food*, 1(1): 13-28.
- Naher S., Mostak Ahmad Md., Aziz S, Mahmudul Hassan SM., Khan M, irola Afroze M., 2014. Comparative Studies on Physicochemical Properties and GC-MS Analysis of Essential Oil of Two Varieties of *Allium sativum* Linn (Garlic). Shamsun Naher et al / *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*; 4 (3): 173-175.
- Nicoli MC., Anese M., Parpinel M., 1999. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetable. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*; 10:94e100.
- O'Gara EA., Hill DJ. et Maslin DJ., 2000. Activities of garlic oil, garlic powder, and their diallyl constituents against *Helicobacter pylori*. *Applied Environmental Microbiology* 66 : 2269–2273.
- Okos MR., Narsimhan G., Singh RK., Weitnauer AC., 1992. Food Dehydration, Chapter, *Handbook of Food Engineering*, Edits. Heldman D.R., Lund D.B., Editorial Dekker.
- Olech Z, Zaborska W., 2012. A Spectrophotometric Assay for Total Garlic Thiosulfates Content. Kinetic Aspects of Reaction with Chromogenic Thiols. *Pol. Journal of Food and Nutrition Sciences* , Vol. 62, No. 1, pp. 23-29.
- Omar SH., 2013. Garlic and Cardiovascular Diseases. *Natural Products*. pp. 3661–3696.
- Oswin CR., 1946. The kinetics of package life. III. Isotherm, *Journal of the Society of Chemical Industry.*, 65 419-421.
- Otunola GA., Afolayan AJ., 2013. Evaluation of the polyphenolic contents and some antioxidant properties of aqueous extracts of Garlic, Ginger, Cayenne Pepper and their mixture. *Journal of Applied Botany and Food Quality* 86: 66–70.
- Özan F., Özdem M., Özan U., Sençimen M., Polat ZA., 2013. Evaluation of Cytotoxic effect of Garlic on human gingival fibroblasts: A Preliminary Study. *Gülhane Tıp Derg*; 55: 276-280.
- Palani S., Joseph NM, Tegene Y., Zachari A., 2014. Garlic a concise review. Palani et al., *Indian Journal of Pharmacology*, Vol. 1(11): 691-695.
- Patil PG., & *al.*, 1989. Simulation of Solar Air Drying of Rapeseed, *Solar Energy* 43, pp. 305-320.
- Pardoi JE., Escriban J., Gomez R., Alvarruiz A., 2007. Physical-chemical and sensory quality evaluation of garlic cultivars. *Journal of Food Quality* 30, 609–622.
- René Paris R., Moyse H., 1976-1981. *Précis de Matière Médicale - 2e ed. rev.* Paris: Masson.
- Peleg M., 1993. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*.
- Peuty-Charbonnier MA., 1995. Etude des transferts de chaleur et de masse en milieu granulaire : Application au séchage du Riz Paddy, thèse doctorat, Université de Poitiers.
- Pezzutti A., Crapiste GH., 1997. Sorption equilibrium and drying characteristics of garlic. *Journal of Food Engineering*. 31(1): 113-123.
- Pierre F., 1998. *Aliments et industries alimentaires : les propriétés de la recherche ^publique.* Edition ENRA. ISBN : 978-2-7380-0827-5.

Pomeranz Y., Clifton ME., 1987. Food analysis: Theory and practice. 2nd edition Van Nostrand Reinold, New- York 797.

Popovici C., Saykova I. et Tylkowski B., 2009. Evaluation de l'activité antioxydante des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de génie industriel*, 4 :25-39.

Popovski, D., Mitrevski, V., 2004. Some new four parameter models for moisture sorption isotherms, *Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry*. ISSN, 1579-4377.

Prasad K., Laxdal VL., Yu M. & Ranet BL., 1995. Antioxidant activity of allicin, an active principle in garlic. *Molecular and Cellular Biochemistry*., 148, 183-189.

Prosky L., Asp NG.; Schweizer TF., De Vries., Fudra, I., 1992. Determination of insoluble and soluble dietary fiber in food and food products. *Journal of the Association of Official Analytical chemists*, 75,360-367.

Queiroz YS., Emília Y., Ishimoto., Deborah HM., Bastos, Geni R., Sampaio., Elizabeth AFS., Torres., 2009. Garlic (*Allium sativum* L.) and ready-to-eat garlic products: In vitro antioxidant activity. *Food Chemistry* 115.371–374.

Que F., Mao L., Fang X., & Wu T., 2008. Comparison of hot air-drying and freeze-drying on the physicochemical properties and antioxidant activities of pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) flours. *International Journal of Food Science and Technology*, 43(7), 1195–1201.

Qusti SY., Ahmed N., Abo-khatwa., Mona A., Bin Lahwa., 2010. Screening of antioxidant activity and phenolic content of selected food items cited in the holy Quran. *EJBS* 2 (1).

Rabinkov A., Miron T., Konstantinovski L., Wilchek M., Mirelman D., Weiner L., 1998. The mode of action of allicin : trapping of radicals and interaction with thiol containing proteins. *Biochim. Biophys. Acts* 1379 : 233-244.

Ramaswamy HS., Abbatemarco C., 1996. Thermal Processing Of Fruits En Processing. Technomic Publishing Co., Inc. Eua, Vol. 1: Biology

Ranjan S., Dasgupta N., Saha P., Rakshit M., Ramalingam C., 2012. Comparative study of antibacterial activity of garlic and cinnamon at different temperature and its application on preservation of fish. *Adv. Applied Sciences Research* 3(1):495-501.

Ratti C., Araya-Farias M., Mendez-Lagunas L & Makhlof J., 2007. Drying of Garlic (*Allium sativum*) and Its Effect on Allicin Retention. *Drying Technology*, 25: 349–356.

Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M. & Rice-Evans C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biology and Medicine* . 26: 1231–1237.

Rekowska E., Skupien K., 2009. The influence of selected agronomic practices on the yield and chemical composition of winter garlic. *Vegetable Crops Research Bulletin*. 70, 173–182.

Reicks MM., Crankshaw DL., 1996. Modulation of rat hepatic cytochrome P-450 activity by garlic organosulfur compounds. *Nutrition and Cancer*, 25, 241.

Robinson T., 1991. The organic constituents of higher plants. The chemistry and interrelationships. Cordus Press, MA, USA.

Ross ZM., O'gara EA., Hill DJ., Sleightholme HV and Maslin DJ., 2001. Antimicrobial Properties of garlic oil against Human enteric bacteria: Evaluation of methodologies and

comparisons with garlic oil sulfides and garlic powder. *Applied and Environmental Microbiology*. 67, 475-480.

Sabater-Molina M., Larque E., Torrella F., Zamora S., 2009. Dietary fructooligosaccharides and potential benefits on health. *Journal of Physiology and Biochemistry*, 65 (3) : 315-328.

Saito K., Horie M., Hoshino Y., Nose N., Mochizuki E., Nakazwa H. & Fujita M., 1989. Determination of allicin in garlic and commercial garlic products by gas chromatography with flame photometric detection. *Journal - Association of Official Analytical Chemists.*, 72(6), 917-20.

Sánchez ÁC, Figiel A., Wojdyło A., Szarycz M., Carbonell-Barrachina AA., 2013. Drying of Garlic Slices Using Convective Pre-drying and Vacuum-Microwave Finishing Drying: Kinetics, Energy Consumption, and Quality Studies. *Food Bioprocess Technologie*. DOI 10.1007/s11947-013-1062-3.

Sánchez A., Figiel A., Hernández F., Melgarejo P., Lech K., Carbonell-Barrachina AA., 2013. Chemical composition, antioxidant capacity, and sensory quality of pomegranate (*Punica granatum* L.) arils and rind as affected by drying method. *Food and Bioprocess Technology*. doi:10.1007/s11947-012-0790-0.

Santhosha SG., Prakash Jamuna., Prabhavathin SN., 2013. Bioactive components of garlic and their physiological role in health maintenance. A review. *Food Bioscience* 3; 59 – 74.

Sariri R., Aliakbar A., Mesdarghi GB., Rezazadeh., 2002. Spectrophotometric Assay of Allicin in Irania:' Garlic Products. *Asian Journal of Chemistry*. Vol. 14, Nos. 3-4, 1197-1202.

Schauenberg P., 1977. *Guide des plantes médicinales*. Paris: Delachaux et Niestlé. 396 p.

Sendi A., 1995. *Allium sativum* and *Allium ursinum*: Part 1 Chemistry, analysis, history, botany. *Phytomedicine*, 1(4), 323–339.

Settimi F., 2010. L'ail, une plante aux multiples vertus. Filière Nutrition et diététique. Haute Ecole de Santé Genève.

Shadkchan Y., Shemesh E., Mirelman D., Miron T., Rabinkov A., Wilchek M. et Osherov N., 2004. Efficacy of allicin, the reactive molecule of garlic, in inhibiting *Aspergillus* spp. in vitro, and in a murine model of disseminated aspergillosis. *J Antimicrob Chemother*. 53 (5) : 832-836.

Sharma VK., & al., 1995. Experimental Investigation of Different Solar Dryers Suitable for Fruit and Vegetable Drying, *Renewable Energy* 6, pp. 413-424.

Sharma GP., Prasad S., 2001. Drying of garlic (*Allium sativum*) cloves by microwave-hot air combination. *J. Food Eng.* 50(2), 99-105.

Sharma GP., Suresh Prasad., 2006. Optimization of process parameters for microwave drying of garlic cloves. *Journal of Food Engineering* 75. 441–446.

Sheela CG. et Augusti KT., 1992. Antidiabetic effects of S-allyl cysteine sulphoxide isolated from garlic *Allium sativum* Linn. *The Indian Journal of Experimental Biology*. 30 (6) : 523-526.

Shigehisa T., Ohmori T., Saito T. and Hayashi R., 1991. Effects of high hydrostatic pressure on characteristics of pork slurries and inactivation of microorganisms associated with meat and meat products; *International Journal of Food Microbiology*, 12, 207–216.

Small E., Deutsch G., 2001. Herbes culinaires pour nos jardins de pays froid. NRC Research Press and Ismant Peony Press.

Smolinska U., Morra MJ., Knudsen GR. and James RL., 2003. Isothiocyanates produced by Brassicaceae species as inhibitors of *Fusarium oxysporum*. *Plant Disease* 87(4): 407-411.

Souci SW., Fachmann W., Krant H., 1994. La composition des aliments. Tableaux de valeurs nutritives, 5ème édition medpharm, CRC preo/Germany, 1091.

Spyridon A., Petropoulos ID., Fernandes Â., Ntatsi G., Petrotos K., Barros L., Isabel C. F. R. Ferreira., 2018. Nutritional Value, Chemical Characterization and Bulb Morphology of Greek Garlic Landraces. *Molecules*, 23, 319; doi: 10.3390/molecules23020319.

Suleria HAR., et al., 2015. Garlic (*Allium sativum*): diet based therapy of 21st century—a review. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, vol 5, pp 271–278.

Steiner M., Khan A.H., Holbert D. et Lin RIA., 1996. Double-blind crossover study in moderately hypercholesterolemic men that compared the effect of aged garlic extract and placebo administration on blood lipids. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 64 (6) : 866-870.

Stevinson C., Pittler MH. et Ernst E., 2000. Garlic for treating hypercholesterolemia. A meta-analysis of randomized clinical trials. *Annals of Internal Medicine*. 133 (6) : 420-429.

Szychowski KA., Rybczyńska-Tkaczyk k., Gawel-Bęben k., Świeca M., Monika Karaś., Jakubczyk A., Matysiak M., Binduga UE., Gmiński J., 2018. Characterization of Active Compounds of Different Garlic (*Allium sativum* L.) Cultivars. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences.*, Vol. 68, No. 1, pp. 73–81.

Tatartintsev AV., Vrzheschch PV., Schegolev AA., Yershov DE., Turgiev AS., Varfolomeyev SD., Kornilayeva GV., Makarova T.V. et Karamov E.V., 1992. Ajoene antagonizes integrin-dependent processes in HIV-infected T-lymphoblasts. *AIDS*. 10 : 1215-1217.

Techasena O., & al., 1994. Simulation of Deep Bed Drying of Carrots, *Journal of Food*. 16, pp. 267-281.

The University of Georgia., 2015. Garlic production for the gardener, <http://extension.uga.edu/publications/detail.cfm?number=C854> (accessed 3.02.16).

Tilaoui M., Ait Mouse H., Jaafari A.; Aboufatima R., Chait A., Ziyad A., 2011. Chemical composition and antiproliferative activity of essential oil from aerial parts of a medicinal herb *Artemisia herba-alba*. *Brazilian Journal of Pharmacognosy* 4, 781-785

Uchida Y., Takahashi T. et Sato N., 1975. The characteristics of the antibacterial activity of garlic, *The Japanese Journal of Antibiotics*, 28 : 638-642.

Valnet J., 1982. Traitement des maladies par les légumes, les fruits, les céréales. Paris: Maloine. 525 p.

Valnet J., 1974. Aromathérapie - Traitement des maladies par les essences de plantes. Paris: Maloin 418 p.

Van Den Berg C., 1984. Description of water activity of food engineering purposes by means of the GAB model of sorption, in : McKenna, B.M. (Ed), *Engineering and Foods*, New York : Elsevier., 119.

Wang W. et Chen WW., 1991. Antioxidative activity studies on the meaning of same original of herbal drug and food. *Zhong Xi Yi Jie He Za Zhi*.11 (3) : 159-161.

- Weng XC and Michael H. Gordon. 1992. Antioxidant Activity of Quinones Extracted from Tanshen (*Salvia miltiorrhiza* Bunge). *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 40, 7331-1336.
- Wichtl M., Anton R., 2003. *Plantes thérapeutiques : tradition, pratique officinale, science et thérapeutique* - 2<sup>ème</sup> édition. Paris: Ed. Tee & doc-Lavoisier ; Cachan: Ed. Médicales internationales. 692. p.(69).
- Wim J., 2002. *Fruit and vegetable processing. Improving quality*. Boca Raton : CRC Press, 388 pp. ISBN 0-8493-1541-7.
- Wojdylo A., Figiel A., Oszmiański J., 2009. Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1337–1343.
- Yamada Y. et Azuma K., 1997. Evaluation of the in vitro antifungal activity of allicin. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 11 (4) : 743-749.
- Yeh YY, Liu L., 2001. Cholesterol-lowering effect of garlic extracts and organosulfur compounds: human and animal studies. *Journal of Nutrition*;131(3s):989S-93S.
- Yoo M et al., 2010. Validation of High Performance Liquid Chromatography Methods for Determination of Bioactive Sulfur Compounds in Garlic Bulbs. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*; 19(6): 1619-1626.
- Yoshida S., Kasuga S., Hayashi N., Ushiroguchi T., Matsura H. et Nakagawa S., 1987. Antifungal activity of ajoene derived from garlic. *Applied and Environmental Microbiology*. 53(3): 615–617.
- You WC, Li JY, et al., 2005. Etiology and prevention of gastric cancer: a population study in a high risk area of China. *Chinese journal of digestive diseases Chinese*;6(4):149-154.
- Youcef-Ali A., 2001. *Etude numérique et expérimentale des séchoirs solaires indirects a convection forcee : Application à la pomme de terre*. Thèse de doctorat, Université de Valenciennes.
- Zeghmati B., 1981. *Modélisation informatique d'un séchoir à effet de serre pour fruits et legumes*, thèse doctorat, Université de perpignan.
- Zhang KQ., Bao Y., Wu P., Rosen RT.; Ho CT., 1990. Antioxidative Components of Tanshen (*Salvia miltiorrhiza* Bung). *J. Agric. Food Chem.*38,1194-1197.

# **ANNEXES**

**Annexe 1 : Appareil du séchage solaire**



**Annexe 2: Appareil du séchage solaire**



**Annexe 3: Capteur solaire**



**Annexe 4: Entrée d'air chauffé dans l'armoire de séchage**



**Annexe 5: Enceinte de séchage contenant des claies et porte échantillons**



**Annexe 6 : Mesures de la masse de l'échantillon, de la température et de l'humidité relative de l'air**

Température au sein du séchoir	Temps (min)	Masse (g)	Température de l'air (°C)	Humidité relative de l'air
40 °C	0	32,7	17,4	59,2
	10	28,5	17,8	55
	20	25	18,1	55,2
	30	22,4	18,3	55,6
	40	20,3	18,9	52,3
	50	18,9	19,3	51
	60	17,6	19,8	49,4
	70	16,6	19,9	49,7
	80	15,7	20	49
	90,	15	20,7	47,2

<b>Température au sein du séchoir</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Masse (g)</b>	<b>Température de l'air (°C)</b>	<b>Humidité relative de l'air</b>
	100	14,4	21,1	47,6
	120	13,8	22,5	41,2
	140	13	22,7	40
	160	12	19,8	40,1
	190	12,5	19,7	36,8
	250	12,3	20,3	33,1
	310	12,30	21,3	31,7
<b>Température au sein du séchoir</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Masse (g)</b>	<b>Température de l'air (°C)</b>	<b>Humidité de l'air</b>
<b>50 °C</b>	0	38,2	27	20,4
	10	32,1	29,4	19
	20	29,3	29,8	19,5
	30	26	31,3	19,4
	40	23	31,2	19,2
	50	21	31,2	18,6
	60	19,6	31,8	17,8
	70	18,6	31,9	15,4
	80	17,8	32,4	14,5
	90	17,1	33,2	13,7
	100	16,7	33,3	11,7
	120	16,2	34,4	10
	140	15,8	34,8	8,7

Température au sein du séchoir	Temps (min)	Masse (g)	Température de l'air (°C)	Humidité relative de l'air
	160	15,5	36,2	8
	190	15,3	35,2	8,4
	220	15,3	34,5	8,7

Température au sein du séchoir	Temps (min)	Masse (g)	Température de l'air (°C)	Humidité de l'air
<b>60 °C</b>	t=0	32,4	29,4	17,8
	10	26,4	29,3	17,2
	20	22,4	29,4	17,5
	30	19,6	30,4	17
	40	16,9	30,3	16,8
	50	15,2	30	16,8
	60	14,2	30,2	15,8
	70	13,6	30,5	15,9
	80	13,1	30,6	14,5
	100	12,7	30,2	14,8
	120	12,4	29,7	15,1
	140	12,2	29,5	29,5
	170	12,2	29,7	29,7

Température au sein du séchoir	Temps (min)	Masse (g)	Température de l'air (°C)	Humidité de l'air
70 °C	0	32,2	32,2	16,2
	10	28,2	32,5	16
	20	22,8	33	14,8
	30	19	33,5	12,6
	40	16,6	30,2	13,5
	50	15,4	31,2	13,2
	60	14,7	31	12,5
	70	14,3	31,3	12,7
	90	14,1	31,2	12,8
	120	13,9	29,1	13,9
	150	13,9	30,1	14,3

Température au sein du séchoir	Temps (min)	Masse (g)	Température de l'air (°C)	Humidité de l'air
80 °C	t=0	32,8	31,4	13,2
	10	23	31,8	12,6
	20	18,1	32,2	12,3
	30	15,3	32,5	12,1
	40	14,6	32,2	11,6
	50	14	33,7	11,3
	60	13,8	32,1	11,3
	80	13,6	33,5	11
	100	13,5	32,6	11,3