



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie Pharmaceutique  
Réf. :

---

Présenté et soutenu par :  
**Sallouh Mebarka et Nouioui Ikram**  
Le : mercredi 26 juin 2019

# Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques de la caroube Algérienne

---

### Jury :

Dr	HARKATI Dalel	MCA	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr	LARAOUI Habiba	MCB	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr	FETTAH Asma	MCB	Université Med Khider de Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2018/2019

# *Remerciements*

*En premier lieu, nous remercions notre DIEU, pour nous avoir donné la force et la patience, la santé et la volonté pour accomplir ce travail.*

*Nous remercions Dr. Laraoui Habiba pour qui a bien voulu accepter la charge de diriger ce mémoire; avec une grande rigoureuse scientifique, sa disponibilité, ses précieux conseils, la confiance qu'elle nous a accordé et pour son suivi régulier à l'élaboration de ce travail ; sans oublier l'ensemble de nos professeurs qui nous ont accompagné tout au long de notre cursus universitaire.*

*Nous remercions très sincèrement les membres du jury : Dr Fettah Asma et Dr Harkati Dalal d'avoir accepté de juger notre modeste travail.*

*Nos vifs remerciements vont à Madame Ben Machiche Hayat, responsable des laboratoires de chimie, pour l'aide considérable qu'elle nous a apportée, sa gentillesse et sa serviabilité. Et à toute personne qui a participé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce modeste travail.*

**Mebarka et Ikram**

# Dédicace

*Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, qui m'a éclairé vers le bon chemin, et qui ma permet d'arriver à ce but.*

*Je dédie ce mémoire:*

*Les deux personnes les plus chères à mon cœur, mon **Père** et ma **Mère**, qui m'ont soutenue dans mes études, et pour leurs encouragements et leur amour;*

*À mes chères frères **Yassine**, **Mohamed**, et mon petit frère **Nizar**;*

*À ma très chère sœur **Omaïma**;*

*À mon oncle **Djaafar**;*

*À toute ma famille;*

*À mon tendre fiancé **Abdelaziz** pour son soutien et sa patience;*

*À mon binôme **Ikram** et sa famille;*

*À mes chères amies et mes collègues;*

*À tous les enseignants qui m'ont suivie tout au long de mes etudes surtout mon rapporteur **Dr. Laraoui Habiba** pour leur conseil très précieux et leur aide pendant la réalisation de ce travail.*

*À tous ceux qui me sont chers;*

**Mebarka**

# *Dédicace*

- ♥ *A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde **papa**.*
- ♥ *A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, **maman** que j'adore.*
- ♥ *Aux personnes dont j'ai bien aimé leur présence dans ce jour, à tous mes sœurs (**Rabab**, **Samia** et **soundous**), à la prunelle de mes yeux, mon cher frère **Yacine**.*
- ♥ *A mon rapporteur **Dr. Laraoui Habiba** pour ces merveilleux conseils, son aide, malgré ses multiples occupations.*
- ♥ *A mon binôme **Mebarka** et à toute ma famille **Nouioua**, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

**Ikram**

# *Liste des Tableaux*

## **CHAPITRE I**

<b>TABLEAU</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Tableau I.1</b>	Classification botanique des Fabacées	3
<b>Tableau I.2</b>	Classification systématique de l'espèce <i>Ceratonia siliqua</i> L.	4
<b>Tableau I.3</b>	Différentes variétés du caroubier	9
<b>Tableau I.4</b>	Composition de la caroube en g /100 g de matière comestible	13
<b>Tableau I.5</b>	Composition de la caroube en minéraux	13
<b>Tableau I.6</b>	Composition de la caroube en acides aminés	14
<b>Tableau I.7</b>	Estimation de la surface cultivée, la production et le rendement de la caroube dans le monde, année 2011 ( <i>tableau établi par l'auteur à partir des données de la FAOSTAT</i> )	21
<b>Tableau I.8</b>	Surface cultivée, production et rendement de la caroube en Algérie, année 2009 ( <i>Tableau établi par l'auteur à partir des données fournies par la DSA de Tlemcen</i> )	23

## **CHAPITRE II**

<b>TABLEAU</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Tableau II.1</b>	Différentes classes des composés phénoliques.	33
<b>Tableau II.2</b>	Principales classes des flavonoïdes.	34

## **CHAPITRE V**

<b>TABLEAU</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Tableau V.1</b>	Caractéristiques morphologiques et physiques de quelques échantillons de la caroube	81
<b>Tableau V.2</b>	Indice de saponification et de l'acidité de MS des pulpes et des graines de caroube de Constantine	87

<b>Tableau V.3</b>	Indice de réfraction mesuré pour la MG des gousses et des graines de caroube de Constantine	88
<b>Tableau V.4</b>	Résultats du criblage phytochimique réalisé sur la poudre des graines de <i>Ceratonia Siliqua</i> L	88
<b>Tableau V.5</b>	Résultats du criblage phytochimique réalisé sur la poudre des gousses de <i>Ceratonia Siliqua</i> L	91
<b>Tableau V.6</b>	Teneur en ST des extraits aqueux (gousses et graines)	97
<b>Tableau V.7</b>	Teneur en PPT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)	98
<b>Tableau V.8</b>	Teneur en FVT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)	100
<b>Tableau V.9</b>	Valeurs d'IC <sub>50</sub> calculées pour chaque extrait et standard	102

# *Liste des figures*

## **CHAPITRE I**

<b>FIGURE</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Figure I.1</b>	Le caroubier ( <i>Ceratonia siliqua</i> L.)	5
<b>Figure I.2</b>	Les feuilles de caroubier	6
<b>Figure I.3</b>	Inflorescence du caroubier	6
<b>Figure I.4</b>	Fruit du caroubier (gousses vertes à gauche et mûrs à droite)	7
<b>Figure I.5</b>	Différents constituants de la gousse	7
<b>Figure I.6</b>	Graines du caroubier	8
<b>Figure I.7</b>	Distribution du caroubier dans le monde	11
<b>Figure I.8</b>	Distribution de caroubier dans le bassin méditerranéen (www.Sara voyage.com)	11
<b>Figure I.9</b>	Répartition du caroubier en Algérie suivant les domaines bioclimatiques (A.N.R.H, 2004)	12
<b>Figure I.10</b>	Structure de flavan-3-ol (A), flavan-3,4-ol (B) et tannin condensé (C)	15
<b>Figure I.11</b>	Structure des tannins hydrolysables identifiés dans la caroube.	16
<b>Figure I.12</b>	Structure des flavonoïdes libres identifiés dans la caroube.	17
<b>Figure I.13</b>	Structure des flavonoïdes glycosylés identifiés dans la caroube.	18
<b>Figure I.14</b>	Poudre de la caroube	19
<b>Figure I.15</b>	Production mondiale de la caroube, année 2011 (Histogramme établi par l'auteur à partir des données de la FAOSTAT)	22
<b>Figure I.16</b>	Production de la caroube en Algérie, année 2009 (Histogramme établi par l'auteur à partir des données fournies par la DSA de Tlemcen)	24

## CHAPITRE II

FIGURE	TITRE	PAGE
Figure II.1	Formule cyclique et ligné de glucides (Fructose à gauche, glucose à droite).	25
Figure II.2	Différentes classes des glucides.	26
Figure II.3	Formule générale des lipides.	28
Figure II.4	Classification la plus utilisée des lipides.	29
Figure II.5	Quelques structures de fibres solubles et insolubles (Cellulose : fibre insoluble, Pectine : fibre soluble).	31
Figure II.6	Structure de base des flavonoïdes.	34
Figure II.7	Structure des acides gallique (A) et ellagique (B) et tannin hydrolysable (C)	36
Figure II.8	Structure de base des tanins condensés	37
Figure II.9	Nicotine (alcaloïdes vrais).	38
Figure II.10	Capsaïcine (pseudo-alcaloïde).	38
Figure II.11	Phényléthylamine (Proto-alcaloïdes).	39
Figure II.12	Structure de l'unité isoprénique	39
Figure II.13	Structure de quelques squelettes terpéniques.	40
Figure II.14	Structure de stéroïdes	41
Figure II.15	Quelques exemples de stéroïdes (Cholestérol à gauche, sécostéroïdes à droite)	41
Figure II.16	Structure de base des saponines	42
Figure II.17	Principaux squelettes stéroïdiques.	42
Figure II.18	Principaux squelettes triterpéniques	43
Figure II.19	Structure de quelques composés des huiles essentielles (A) : monoterpénoïdes, (B) : sesquiterpénoïdes et (C) : phénylpropanoïdes	44

### **CHAPITRE III**

<b>FIGURE</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Figure III.1</b>	Répartition des principales défenses antioxydantes dans la cellule (Mn-SOD) : superoxyde dismutase mitochondriale, (Cu/Zn-SOD) : superoxyde dismutase cytosolique, (GPx) : glutathion peroxydase, (GSH) : glutathion réduit	45
<b>Figure III.2</b>	Le stress oxydant (d'après scandalios, 2002)	46
<b>Figure III.3</b>	Différentes formes de ROS.	47
<b>Figure III.4</b>	Certaines pathologies résultant du stress oxydatif	48
<b>Figure III.5</b>	Action des antioxydants au cours du métabolisme des dérivés d'ERO	49
<b>Figure III.6</b>	Structure des antioxydants naturels les plus connus.	50
<b>Figure III.7</b>	Structure chimique de la 3,3',5,5'-tetra-t-butyl-biphenyl-4,4'-diol	51
<b>Figure III.8</b>	Fréquence d'utilisation des méthodes d'évaluation <i>in vitro</i> de l'activité antioxydante	52
<b>Figure III.9</b>	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle ( $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyle) <b>DPPH•</b>	52
<b>Figure III.10</b>	Réduction du radical DPPH•	53

### **CHAPITRE IV**

<b>FIGURE</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Figure IV.1</b>	Gousses et graines de la caroube	54
<b>Figure IV.2</b>	Echantillons de gousses choisis pour l'étude morphologique	54
<b>Figure IV.3</b>	Dessiccation des échantillons	56
<b>Figure IV.4</b>	Différentes étapes suivies pour l'obtention de MGGs et MGGr	57
<b>Figure IV.5</b>	Différentes étapes suivies pour déterminer l'indice de saponification des gousses ( $I_{SGs}$ ) et des graines ( $I_{SGr}$ ).	58
<b>Figure IV.6</b>	Détermination de l'indice d'acide des gousses ( $I_{AGs}$ ) et des graines ( $I_{AGr}$ )	59
<b>Figure IV.7</b>	Réfractomètre utilisé pour déterminer $\eta_D$	60
<b>Figure IV.8</b>	Incinération des poudres Gs et Gr	61

<b>Figure IV.9</b>	Différentes étapes suivies pour l'obtention des fibres (FGs et FGr)	63
<b>Figure IV.10</b>	Recherche des composés polyphénols, flavonoïdes et sucres dans la caroube (Gr et Gs)	64
<b>Figure IV.11</b>	Recherche des tanins condensés et hydrolysables dans la caroube (Gr et Gs)	65
<b>Figure IV.12</b>	Recherche des alcaloïdes, stérols et triterpènes dans la caroube (Gr et Gs)	66
<b>Figure IV.13</b>	Recherche des saponosides et l'huile essentielle dans la caroube (Gr et Gs)	67
<b>Figure IV.14</b>	Techniques d'extraction	68
<b>Figure IV.15</b>	CCM en phase normale des extraits lipidiques (Gs et Gr) de la caroube	69
<b>Figure IV.16</b>	CCM en phase normale des extraits CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Gs et Gr) de la caroube	70
<b>Figure IV.17</b>	CCM en phase normale des extraits AcOEt (Gs et Gr) de la caroube	71
<b>Figure IV.18</b>	CCM en phase normale des extraits Aq (Gs et Gr) de la caroube	72
<b>Figure IV.19</b>	Echantillons préparés, Après incubation, pour le dosage des sucres totaux	73
<b>Figure IV.20</b>	Droite d'étalonnage du glucose	74
<b>Figure IV.21</b>	Echantillons, extraits AcOEt et Aq (Gs et Gr) avant et après incubation, pour le dosage des PPT	75
<b>Figure IV.22</b>	Droite d'étalonnage de l'acide gallique	76
<b>Figure IV.23</b>	Echantillons, extraits AcOEt et Aq (Gs et Gr) après incubation, pour le dosage des VT	77
<b>Figure IV.24</b>	Droite d'étalonnage de la quercétine	77
<b>Figure IV.25</b>	Echantillons, extrait AcOEt (Gs et Gr) avant et après incubation, test DPPH	79

## **CHAPITRE V**

<b>FIGURE</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Figure V.1</b>	Taux de la matière sèche exprimé en pourcentage (%) de pulpe et graine de la caroube étudiée.	82
<b>Figure V.2</b>	Taux de la matière sèche exprimé en pourcentage (%) des pulpes et des graines de caroube de différentes origines	83
<b>Figure V.3</b>	Teneur en cendre de la pulpe et des graines de caroube de Constantine exprimés en % de (MS).	83
<b>Figure V.4</b>	Teneur en cendre en% de MS des graines de caroube de différentes origines	84
<b>Figure V.5</b>	Teneur en fibres en % de MS de pulpe et graine de caroube de Constantine	84
<b>Figure V.6</b>	Teneur en fibres en % de MS des pulpes et des graines de caroube de différentes origines	85
<b>Figure V.7</b>	Teneur en lipides de la pulpe et des graines de caroube de Constantine exprimés en % de (MS)	85
<b>Figure V.8</b>	Teneur en lipides en% de MS des pulpes et des graines de caroube de différentes origines	86
<b>Figure V.9</b>	Schéma d'extraction	95
<b>Figure V.10</b>	Composition en ST des extraits aqueux (gousses et graines)	97
<b>Figure V.11</b>	Composition en PPT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)	98
<b>Figure V.12</b>	Teneur en PPT en mg EAG.g <sup>-1</sup> Ext des pulpes et des graines de caroube de différentes origines	99
<b>Figure V.13</b>	Composition en FVT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)	100
<b>Figure V.14</b>	Teneur en FVT en mg EQ.g <sup>-1</sup> Ext des pulpes et des graines de caroube de différentes origines	101
<b>Figure V.15</b>	Activité anti-oxydante des extraits AcOEt (Gs et Gr) et Aq (Gr) de la caroube de la région de Constantine	102

# *Abréviations*

**Abs** : Absorbance

**AcOEt**: Acetate d'éthyle

**AQ** : Aqueux

**BAW** : Butanol / acetic acid /water

**CHCl<sub>3</sub>** : Chloroforme

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** : Dichloromethane

**CI<sub>50</sub>** : Concentration correspondante à 50% d'inhibition de l'échantillon à analyser

**DPPH** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

**EP** : Ether de pétrole

**ERO** : Espèces Réactives de l'Oxygène

**FeCl<sub>3</sub>** : Chlorure de fer

**F<sub>Gr</sub>** : Fibre des graines

**F<sub>Gs</sub>** : Fibre des gousses

**FVT** : Flavonoïdes totaux

**Gr** : Graine

**Gs** : Gousse

**HE** : Huile essentielle

**H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>** : Acide phosphotungstique

**H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>** : Acide phosphomolybdique

**I<sub>A</sub>** : Indice d'acide

**I<sub>s</sub>** : Indice de saponification

**MG** : Matière grasse

**MS** : Matière sèche

**mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext sec** : Milligramme d'équivalent d'acide gallique par gramme de l'extrait sec

**mg EGlc/mg Ext sec** : Milligramme d'équivalent du glucose par milligramme de l'extrait sec

**mg EQ.g<sup>-1</sup> Ext sec**: Milligramme d'équivalent de la quercétine par gramme de l'extrait sec

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Carbonate de sodium

**PPT** : Polyphénols totaux

**ST** : Sucres totaux

# Sommaire

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE .....1

## Chapitre I : Synthèse bibliographique sur le caroubier

I.1. Description botanique et position systématique de la famille Fabaceae .....	3
I.2. Genre <i>Ceratonia</i> .....	3
I.3. Espèce <i>Ceratonia siliqua</i> L. ....	4
I.3.1. Etymologie .....	4
I.3.2. Classification systématique .....	4
I.3.3. Description botanique .....	5
I.3.3.1. Les feuilles .....	5
I.3.3.2. Les fleurs .....	6
I.3.3.3. Les fruits .....	7
I.3.3.4. Les graines .....	8
I.3.4. Les variétés .....	9
I.3.5. Origine et répartition géographique du caroubier en Algérie .....	10
I.3.5.1. Origine .....	10
I.3.5.2. Répartition géographique .....	10
I.3.6. Composition chimique du caroubier .....	12
I-3-7- Intérêt et utilisation du caroubier .....	18
I-3-7-1- Utilisation Alimentaire .....	18
I-3-7-2- Utilisation médicale .....	20
I-3-7-3- Utilisation cosmétique .....	20
I-3-8- Production mondiale de caroubier .....	21
I-3-9- Production de caroubier en Algérie .....	22

## Chapitre II : Métabolites primaires et secondaires

II.1. Les métabolites primaires .....	25
II.1.1. Glucides .....	25
II.1.1.1. Classification des glucides .....	26
II.1.1.2. Propriétés chimiques des oses .....	26
II.1.2. Lipides .....	27
II.1.2.1. Classification des lipides .....	28
II.1.2.2. Propriétés chimiques des lipides .....	29
II.1. 3. Sels minéraux .....	30
II.1. 3.1. Propriétés générales des sels minéraux .....	30
II.1. 3.2. Classification des sels minéraux .....	30
II.1. 4. Fibres .....	30
II.2. Métabolites secondaires .....	31
II.2.1. Classification des métabolites secondaires.....	32
II.2.1.1. Composés phénoliques .....	32
II.2.1.1.1. Effets biologiques des composés phénoliques .....	32
II.2.1.1.2. Classification des composés phénoliques .....	33
A) Flavonoïdes .....	33
B) Tanins .....	35
II.2.1.2. Alcaloïdes .....	37
II.2.1.3. Terpenoïdes et stéroïdes .....	39
II.2.1.3.1. Terpenoïdes .....	39
II.2.1.3.2. Stéroïdes .....	40
II.2.2. Saponines .....	41
II.2.3. Huiles essentielles .....	43
II.2.3.1. Propriété physicochimiques des huiles essentielles .....	44

## Chapitre III : Activité anti-oxydante

III.1. Activité anti-oxydante.....	45
III.1. 1. Stress oxydatif et radicaux libres.....	45
III.1. 1.1. Définition du stress oxydatif .....	45
III.1. 1.2. Radicaux libres et espèces réactives.....	46

III.1.1.3. Conséquence du stress oxydatif.....	47
III.1.2. Antioxydants et système de défense.....	48
III.1.2.1. Classification des antioxydants.....	48
III.1.2.1.1. Antioxydants enzymatiques.....	49
III.1.2.1.2. Antioxydants non enzymatiques.....	49
III.1.2.1.3. Antioxydants de synthèse.....	50
III.1.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydant <i>in vitro</i> .....	51
III.1.3.1. Test de réduction du radical stable DPPH•.....	52

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1. Préparation du matériel végétal.....	54
IV.2. Caractéristiques morphologiques.....	54
IV.2.1. Longueurs, largeurs et indice de taille.....	55
IV.2.2. Volumes.....	55
IV.2.3. Densité spécifique.....	55
IV.3. Etudes chimiques.....	55
IV.3.1. Détermination de la matière sèche.....	55
IV.3.2. Détermination quantitative des métabolites primaires.....	56
IV.3.2.1. Détermination de la teneur en matière grasse.....	56
IV.3.2.1.1. Caractérisation physico-chimique de MG.....	58
A. Indices chimiques.....	58
A.1. Indice de saponification.....	58
A.2. Indice d'acide.....	59
B. Constante physique.....	60
B.1. Indice de réfraction.....	60
III.3.2.2. Détermination de la teneur en cendres (matière minérale).....	61
IV.3.2.3. Détermination de la teneur en fibres brutes.....	62
IV.4. Screening phytochimique.....	64
IV.5. Technique d'extraction.....	68
IV.6. Technique de séparation.....	69
IV.6. 1. Analyse par CCM des extraits obtenus.....	69

IV.7. Dosage des sucres totaux.....	72
IV.8. Dosage des polyphénols totaux.....	74
IV.9. Dosage des flavonoïdes totaux.....	76
IV.10. Evaluation de l'activité antioxydant par la méthode (DPPH).....	78

## Chapitre V : Résultats et Discussion

V.1. Etude morphologique.....	81
V.2. Etude chimique.....	82
V.2. 1. Détermination de la matière sèche.....	82
V.2. 2. Détermination de la teneur en cendres (matière minérale).....	83
V.2. 3. Détermination de la teneur en fibres brutes.....	84
V.2.4. Détermination de la teneur en matière grasse (métabolite primaire).....	85
V.2.4. 1. Analyse physico-chimique de MG.....	86
V.2. 4.1.1. Indice d'acide et de saponification.....	86
V.2. 4.1.2. Indice de réfraction.....	87
V.2.5. Screening phytochimique.....	88
V.2.6. Extraction.....	95
V.2.6. 1. Analyse par CCM des différents extraits obtenus.....	96
V.2.7. Caractérisation quantitative des extraits de la plante.....	96
V.2.7.1. Teneur en sucres totaux (ST).....	96
V.2.7.2. Teneur en polyphénols totaux (PPT).....	98
V.2.7.3. Teneur en flavonoïdes totaux (FVT).....	99
V.2.7.4. Evaluation de l'activité anti-oxydante.....	101
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>105</b>
<b>RESUME / ملخص/ ABSTRACT</b>	



*Introduction  
générale*

*Ceratonia siliqua* L., connue sous le nom de caroubier, appartient à la famille des Légumineuse (syn. Fabacées). Cet arbre fruitiers et forestiers est originaire des zones arides et semi-arides de la méditerranée et de la péninsule arabique [1]. Il présente un grand intérêt non seulement de sa rusticité, son indifférence vis-à-vis de la nature du sol, son bois de qualité, sa valeur ornementale et paysagère, mais également pour ses graines qui font l'objet de transactions commerciales dont la valeur dépasse de loin celle de la production ligneuse [2].

Le caroubier est cultivé dans les pays méditerranéens, surtout pour ses fruits comestibles et sucrés. Sa production mondiale, estimée à 250 000 tonnes, est essentiellement concentrée en Espagne, au Maroc, en Italie, au Portugal, en Grèce, en Turquie, au Chypre et en Algérie [3]. Actuellement, la caroube suscite beaucoup d'intérêt en Algérie, où les industriels se disputent le marché international, en vue de son exportation sous forme de farine tirée de la pulpe et des graines pour leur culture agricole [4]. Les graines de caroube et la gomme sont dotées de multiples usages industriels, notamment dans l'industrie agro-alimentaire. En effet, elle est utilisée dans la fabrication d'un grand nombre de denrées alimentaires comme les crèmes glacées, soupes, sauces, biscuits, tourtes, confiseries, les produits de boulangerie et nourriture des animaux [5].

En thérapeutique, cette plante est connue pour son effet antimicrobien, antidiurétique, hypocholestérolémiant et hypoglycémiant [6]. Par ailleurs, les composés phénoliques, notamment les flavonoïdes et tanins, constitues l'enveloppe tégumentaire des graines de caroube sont à l'origine de ses propriétés anti-oxydantes [6].

De ce fait, des études phytochimiques et biologiques ont été réalisées sur la caroube algérienne de différentes régions tels que ; Tlemcen, Blida, Jijel dont l'intérêt principale est de déterminer le pouvoir antioxydant de caroube de différentes variétés. Notre étude consiste à évaluer le taux des polyphénols dans la caroube de la région d'El khroub (Constantine) et l'activité anti-oxydante et par suite de confronter nos résultats avec ceux des études antérieures.

Le premier chapitre, est consacré à la description botanique du caroubier, son origine et sa production mondiale et en Algérie, ainsi que son utilisation dans les différents domaines.

Le deuxième chapitre ayant trait à des généralités sur les métabolites primaires et secondaires, impliquant leur classification et leurs propriétés biologiques.

Dans le troisième chapitre, on s'intéresse au stress oxydatif, les antioxydants et leur mécanisme d'action.

Le quatrième chapitre est consacré aux travaux personnels. Les résultats des criblages chimiques, l'extraction, le dosage colorimétrique des sucres, polyphénols et flavonoïdes, ainsi que l'activité anti-oxydante (test au radical libre DPPH') des différents extraits obtenus à partir des graines et gousses de la caroube, seront présentés.

Nous discuterons, dans le dernier chapitre, les résultats obtenus afin de les comparer à d'autres travaux cités dans la bibliographie.



*CHAPITRE 1 : Synthèse  
bibliographique sur le  
caroubier*

## I.1. Description botanique et position systématique de la famille Fabaceae

La famille Fabaceae est également connue sous le nom Leguminosae [7]. Cette immense famille des légumineuses est considérée la plus importante du règne végétal [8]. Elle représente les plus grandes familles de plantes à fleurs, avec plus de 730 genres et 19400 espèces, réparties aussi bien en milieu tempéré que tropical. Les espèces qui caractérisent cette famille sont connues par ses feuilles alternes, généralement composées, pennées ou digitées, rarement unifoliées ou des feuilles simples. Les fleurs sont zygomorphes, le plus souvent hermaphrodites. Les racines sont généralement pauvres en azote [9].

La classification botanique des Fabacées se présente comme suit :

**Tableau I.1** : Classification botanique des Fabacées

Classification Classique	
Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Fabales
Famille	Fabaceae

Les fabacées peuvent être réparties en 4 sous-familles : Bauhiniodes, Mimosoides, Caesalpinoideae, Pipilionoideae ou Faboideae [10].

## I.2. Genre *Ceratonia*

Le genre *Ceratonia* appartient à la famille des légumineuses (Fabacées) et de l'ordre des Rosales et de la sous-famille des Césalpiniciacées [11]. Deux espèces du genre *Ceratonia* sont connues : *Ceratonia oreothauma* et *Ceratonia siliqua* [12].

### I.3. Espèce *Ceratonia siliqua* L.

*Ceratonia siliqua* L., connue sous le nom caroubier, est une espèce originaire des régions méditerranéennes (îles Canaries, Afrique du Nord, Proche-Orient, Europe méridionale). Elle est largement cultivée pour son fruit, la caroube, à des fins ornementales et industrielles [13].

#### I.3.1. Etymologie

Le mot « caroubier » vient de l'arabe al-kharroube (الخروب), tislighwa en tamazight, Haroub en hébreu. Il est aussi appelé Carouge, pain de saint Jean-Baptiste, figuier d'Égypte, fève de Pythagore [14]. Son nom latin *Ceratonia*, dérive du grec keratia faisant allusion à la forme de son fruit qui ressemble à la corne (gousses à la maturité), dont le nom latin d'espèce, *siliqua*, désigne également gousse [15].

#### I.3.2. Classification systématique

L'espèce *Ceratonia siliqua* L. est classée dans la famille des Fabacées selon (Quezel et Santa., 1962) comme suit : [16]

**Tableau I.2** : Classification systématique de l'espèce *Ceratonia siliqua* L.

<b>Règne</b>	Plantae
<b>Embranchement</b>	Tracheobionta
<b>Sous-embranchement</b>	Angiospermes
<b>Classe</b>	<i>Magnoliopsida</i>
<b>Sous-classe</b>	Rosidae
<b>Ordre</b>	Fabales
<b>Famille</b>	Fabaceae
<b>Sous-famille</b>	Césalpinoïdæ
<b>Genre</b>	<i>Ceratonia</i>
<b>Espèce</b>	<i>Ceratonia siliqua</i> L.

### I.3.3. Description botanique

Le caroubier est un arbre dioïque (Figure I.1), parfois hermaphrodite et rarement monoïque, mesurant de cinq à sept mètres de hauteur et pouvant atteindre exceptionnellement quinze mètres et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3 m [17, 18]. Son longévité peut atteindre 500 ans. Cet arbre a une écorce lisse et grise à sa jeunesse, brune et rugueuse à l'âge adulte, son bois de couleur rougeâtre [19, 20]. Les racines de cette plante sont fortes et envahissantes et peuvent atteindre une taille allant de 8 à 15 m [21].



**Figure I.1 :** Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.)

#### I.3.3.1. Les feuilles

Les feuilles du caroubier sont grandes de douze à trente centimètres, alternes, persistantes, et comptent de trois à cinq paires de folioles (Figure I.2). Elles sont coriaces, entières, ovales à elliptiques, paripennées, légèrement échancrées de couleur verte [20].



**Figure I.2 :** Les feuilles de caroubier

### I.3.3.2. Les fleurs

Les fleurs du caroubier (Figure I.3) sont unisexuées (elle sont initialement bi-sexes et au cours de leur développement, l'une des fonctions sexuelle mâle ou femelle est supprimée), nombreuses et très petites, de 6 à 12 mm de long ; constituées d'un calice pourpre sans corolle, sont réunies en grappes axillaires cylindriques, généralement érigées ou ascendantes, brièvement pétiolées, disposées le long d'un axe ou rachis d'une couleur vert-jaunâtre ou rougeâtre de 4 à 10 cm de longueur sur lequel sont insérées entre 10 à 30 fleurs [19]. Le caroubier est considéré comme le seul arbre méditerranéen qui fleurit en été, d'août à octobre ou en automne, de septembre à novembre [22, 23].



a : fleurs males, b : fleurs femelles

**Figure I.3 :** Inflorescence du caroubier

### I.3.3.3. Les fruits

Le fruit du caroubier, appelé caroube, est une gousse indéhiscente à bords irréguliers, de forme allongée, rectiligne ou courbée, atteignant de 10 à 20 cm de longueur, de 1,5 à 3 cm de largeur et de 1 à 2,5 cm d'épaisseur (Figure I.4). D'abord, Il est vert puis brun, et, au moment de la maturité, brun foncé à noir. La gousse est composée de trois parties : l'épicarpe, le mésocarpe et les graines, elle est séparée à l'intérieur par des cloisons pulpeuses transversales et renferme de 4 à 16 graines (Figure I.5) [14, 20].



**Figure I.4** : Fruit du caroubier (gousses vertes à gauche et mûrs à droite)



**Figure I.5** : Différents constituants de la gousse

### I.3.3.4. Les graines

Les graines du caroubier sont petites de forme ovoïde aplatie et biconvexe (Figure I.6). Son tégument est normalement lisse, dur, de couleur brun rougeâtre et brillant [24]. Elles présentent des dimensions de 8 à 10 mm de long sur 6 à 8 mm de largeur avec 3 à 5 mm d'épaisseur. Les graines sont très dures et présentent une grande résistance. Elles sont séparées les unes des autres par des cloisons pulpeuses. On en compte de quinze à vingt par gousse. La pulpe jaune pâle contenue dans les gousses est farineuse et riche en sucres et présente un goût et un aspect qui évoquent le chocolat. Elle peut être moulue en une fine poudre ou utilisée sous la forme d'extrait. Ces graines constituent également une source de gomme. La graine du caroubier est composée de trois parties : [25]

- ✓ Episperme ou tégument,
- ✓ Endosperme ou albumen,
- ✓ Germe ou embryon,



**Figure I.6 :** Graines du caroubier

Dans l'antiquité, en raison de leur uniformité, les graines du caroubier sont appelées "carats" et ont servi aux joailliers comme unité de poids pour la pesée des diamants, des perles et d'autres pierres précieuses (1 carat = 205,3 mg) [14]. On attribue aux arabes l'utilisation des graines entières du caroubier comme unité de poids dans le commerce de substances et matériels précieux. Il apparait donc que "el kilate" en espagnol ou "carat" en français (0,2 g) emprunté à l'arabe "قيراط" donné à la graine, laquelle est caractérisée par sa relative constance de poids [24].

### I.3.4. Les variétés

Le caroubier existe sous forme de plus de 80 clones. **Coit** a pu sélectionner sept entre eux, qui sont ensuite exposés au Centre Citrus Research de l'Université de Californie pour la conservation. Le tableau suivant résume les sept variations [19] :

**Tableau I.3** : Différentes variétés du caroubier

Variété	Propriétés
Amele ( <b>ancienne variété commerciale de l'Italie</b> )	Les gousses de couleur marron clair, droites ou légèrement incurvées (14-16 cm) de long et (2-2.5 cm) de large; teneur en sucre de 53,8%. Bonne saveur.
Casuda ( <b>cultivar très ancien de l'Espagne</b> )	Les gousses de couleur brune, la plupart du temps sec; (12 cm) de long; (1,5 cm) de large, le sucre est de 51,7%.
Arbre de la rue Clifford	La gousse brun clair, légèrement incurvée, (13 cm) de long, (2 cm) de large; teneur en sucre est de 52,9%.
Sfax ( <b>de Menzel-bou Zelfa, Tunisie</b> )	La gousse rouge-brun, droites ou légèrement incurvées; (15 cm) de long, (2 cm) de large, le sucre est de 56,6%.
Santa Fe-semis ( <b>de Santa Fe Springs, en Californie</b> )	La gousse brun clair, légèrement incurvé, souvent tordu, (18-20 cm) de long, (2 cm) de large, le sucre est de 47,5%. Excellente saveur.
Tantillo ( <b>de Sicile, Italie</b> )	La gousse brun foncé, la plupart du temps sec; (13-15 cm) de long (2 cm) de largeur.
Tylliria ( <b>de Chypre</b> )	la gousse sombre brun acajou, légèrement incurvée, (15 cm) de long (2-2.5 cm) de large, le sucre de 48,8% . Bonne saveur. La pulpe contient 51% de sucre et les graines 49% de gomme.

Les différents cultivars recensés actuellement dans le monde se distinguent entre eux par leur vigueur, leur taille, leur qualité de gousse, leurs graines, leur productivité et leur résistance aux maladies [19].

### **I.3.5. Origine et répartition géographique du caroubier en Algérie**

#### **I.3.5.1. Origine**

L'origine du caroubier est traitée d'une façon illogique. Toutefois, selon **De Candolle** (1983) et **Vavilov** (1951), il serait native de la région Est méditerranéenne (Turquie et Syrie). Par contre, **Schweinfurth** (1894) a suggéré qu'il est originaire des pays montagneux du Sud d'Arabie (Yémen). Tardivement, il a été considéré, par **Zohary** (1973), comme originaire de la flore d'Indo-Malaisie [26].

Selon certains auteurs, le caroubier est domestiqué depuis le néolithique 4000 ans avant J.C, et sa culture extensive date au moins de 200 ans avant J.C [19, 27]. Il était connu dans le proche Orient et les îles de la méditerranée. En Egypte les pharaons ont utilisé la farine du fruit pour rigidifier les bandelettes des momies (XVIIe siècle avant J.C). Les Numides s'en servait pour l'alimentation des bêtes de valeur et, selon **Gsell**, il entrait dans la préparation de la nourriture humaine [28].

Au Moyen-âge, le caroubier donnait lieu à un commerce important entre les provinces du Midi et du Nord, les Etats Germaniques et la Grande-Bretagne. Son bois était employé dans l'ébénisterie de l'époque et son fruit servait à la préparation des confitures [28].

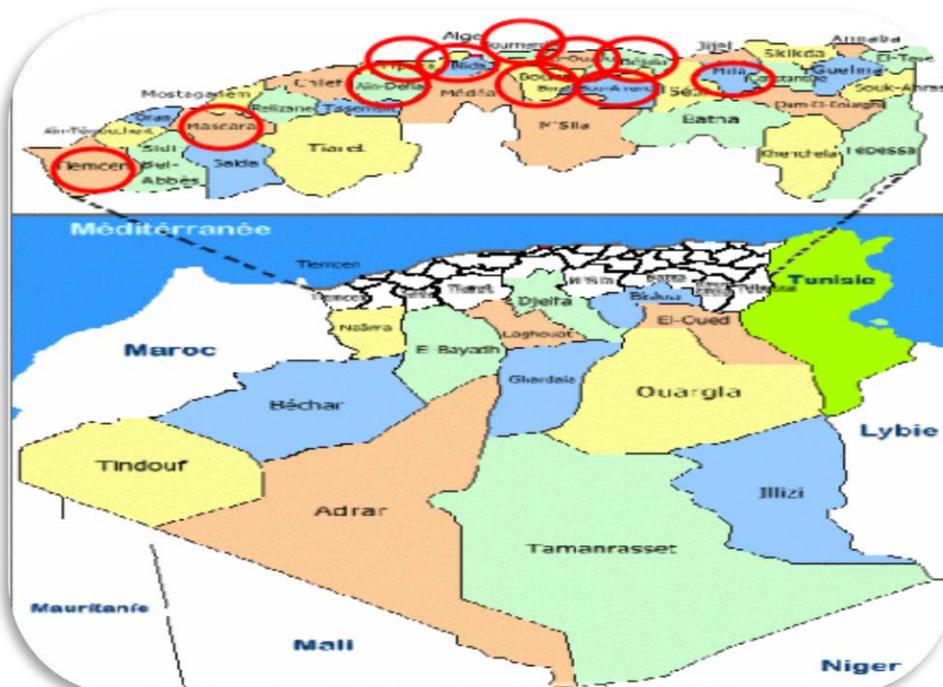
#### **I.3.5.2. Répartition géographique**

Selon **Hillcoat et al.** (1980), le caroubier est distribué, à l'état sauvage, en Turquie, Chypre, Syrie, Liban, Palestine, Sud de Jordanie, Egypte, Arabie saoudite, Tunisie et Libye avant d'atteindre l'Ouest de la méditerranéen. Il a été disséminé par les grecs en Grèce et en Italie et par les arabes le long de la côte Nord de l'Afrique, au Sud et à l'Est de l'Espagne. Dès lors, il a été diffusé au Sud du Portugal et au Sud-Est de France (Figure I.7) [26].



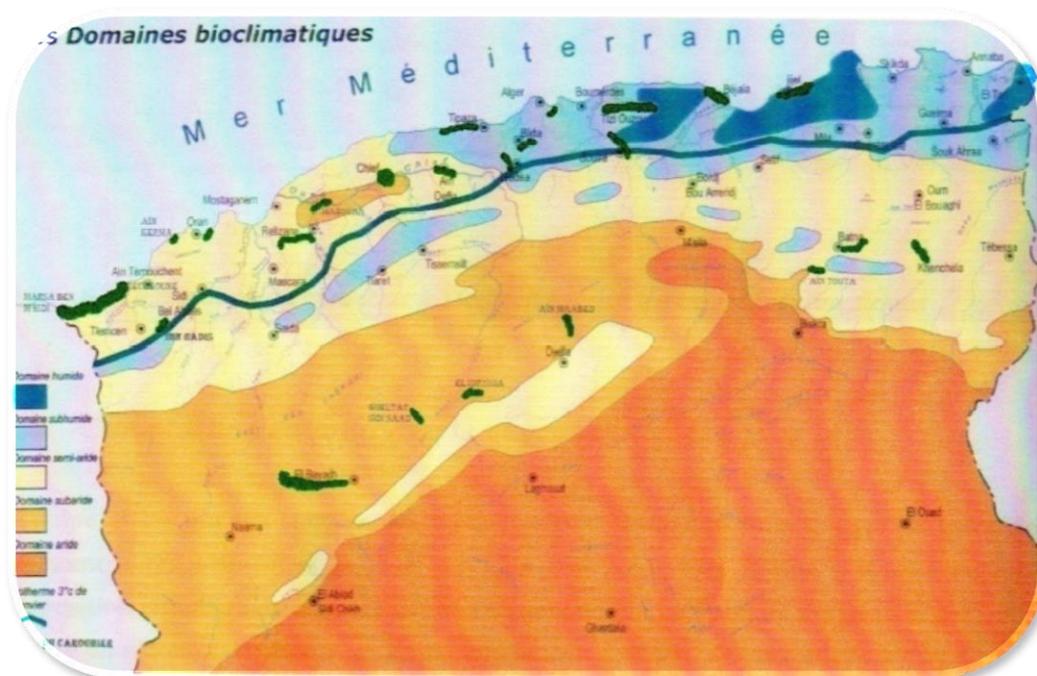
**Figure I.7 :** Distribution du caroubier dans le monde

En Algérie, la distribution de caroubier suivant le critère de production, se trouve dans les wilayas suivantes : Bejaia, Blida, Tipaza, Boumerdés, Ain-Defla, Bouira, Tlemcen, Mascara, Tizi Ouzou (Figure I.8) [29].



**Figure I.8 :** Distribution de caroubier dans le bassin méditerranéen  
(www.Sara voyage.com)

En Algérie, et selon les critères climatiques (Figure I.9), les lieux de prédilection de caroubier sont les collines bien ensoleillées des régions littorales ou sublittorales : Sahel algérois, Dahra, Grande Kabylie et Petite- Kabylie, vallée de la Sommam (1074 ha) et de l'Oued-Isser, collines d'Oran et des coteaux Mostaganem à étage semi-aride chaud, plaines de Bône, Mitidja et les vallées intérieures (1054 ha), il descend jusqu'à Boussaâda et dans la zone de Traras au Nord de Tlemcen (276 ha) [28].



**Figure I.9 :** Répartition du caroubier en Algérie suivant les domaines bioclimatiques (A.N.R.H, 2004)

### I.3.6. Composition chimique du caroubier

Chaque gousse du caroubier pèse une quinzaine de grammes. Elle contient de la pulpe charnue et des graines qui représentent respectivement 90% et 10% de son poids total. Selon plusieurs auteurs, la composition chimique de la pulpe dépend du cultivar, de son origine, de l'époque de la récolte, de l'environnement et des conditions de stockage [30]. La caroube est constituée de glucides (40-60%) en particulier, le saccharose (27-40%), le fructose (3-8%) et le glucose (3-5%) [31, 32], 35 % d'amidon, 7 % de protéines, et, dans des proportions plus faibles, des graisses, des tannins et des sels minéraux (Tableau I.4 et I.5). La caroube est riche en calcium, phosphore, magnésium, silice, fer et pectine. Les propriétés épaississantes sont dues à la présence d'un sucre le galactomanose [33].

**Tableau I.4** : Composition de la caroube en g /100 g de matière comestible

Composant	Poudre de caroube
Humidité	9.03
Glucides	38.7
Glucides réducteurs	11.6
Glucides non réducteurs	27.1
Fibres	7.24
Tannins	3.75
Protéines	5.82
Lipides	0.74
Cendres	2.48

**Tableau I.5** : Composition de la caroube en minéraux

Composant	Teneur (mg/100g Ms)
Potassium	970
Phosphore	71
Calcium	300
Magnésium	60
Fer	1.88
Manganese	1.29
Zinc	0.75
Cuivre	0.85

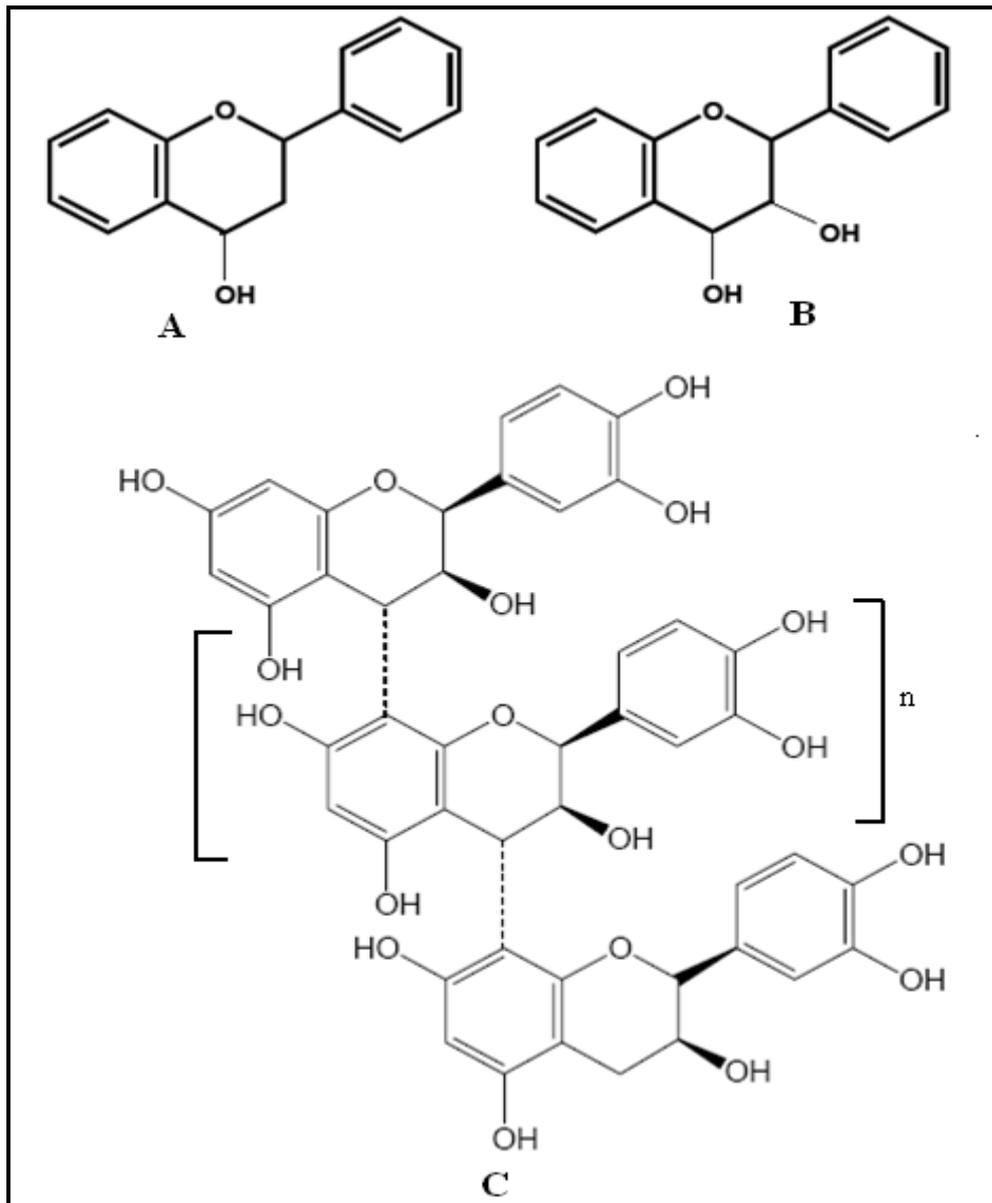
**Ayaz** et ses collaborateurs, ont montré la présence dans les extraits de gousses de caroube de 18 acides aminés, principalement de l'acide aspartique et glutamique, l'alanine, la valine et la leucine (Tableau I.6) [34].

**Tableau I.6** : Composition de la caroube en acides aminés

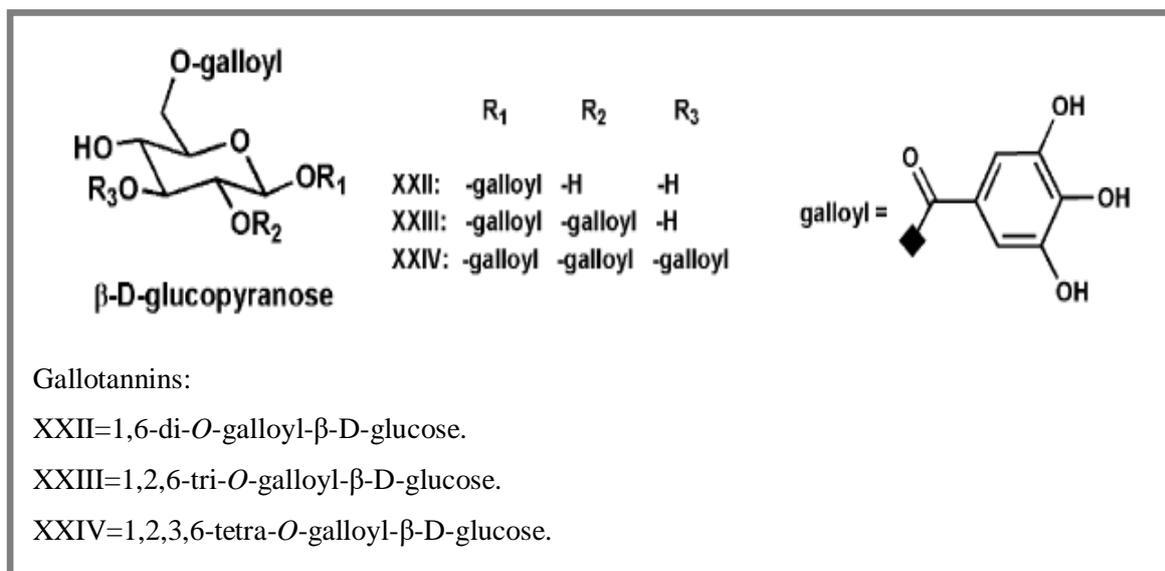
Composant	Teneur (g/100g protéine)
Acide aspartique + Asparagine	18.25
Acide glutamique + Glutamine	9.65
Serine	6.80
Histidine	2.80
Glycine	3.55
Thréonine	5.10
Arginine	3.20
Alanine	10.55
Proline	5.80
Tyrosine	1.70
Valine	9.05
Méthionine	1.40
Cystéine	0.80
Isoleucine	3.80
Leucine	9.30
Phénylalanine	3.10
Lysine	4.20
Tryptophane	0.95

Le fruit du caroubier renferme une teneur très élevée en fibres insolubles. Ces fibres alimentaires ayant la plus forte teneur en polyphénols [35]. Par ailleurs la consommation de fibres de caroube a démontré un pouvoir antioxydant élevé [36] et un abaissement du taux de cholestérol et des triglycérides sérique [37].

Les principaux polyphénols identifiés dans la gousse de la caroube sont : les acides phénoliques, flavonoïdes, lignanes, anthocyanes, tannins condensés (flavan-3-ol (catéchines) et de flavan-3,4-diol (leucoanthocyanidines) et tannins hydrolysables (Figure I.10 et I.11) [38, 39]

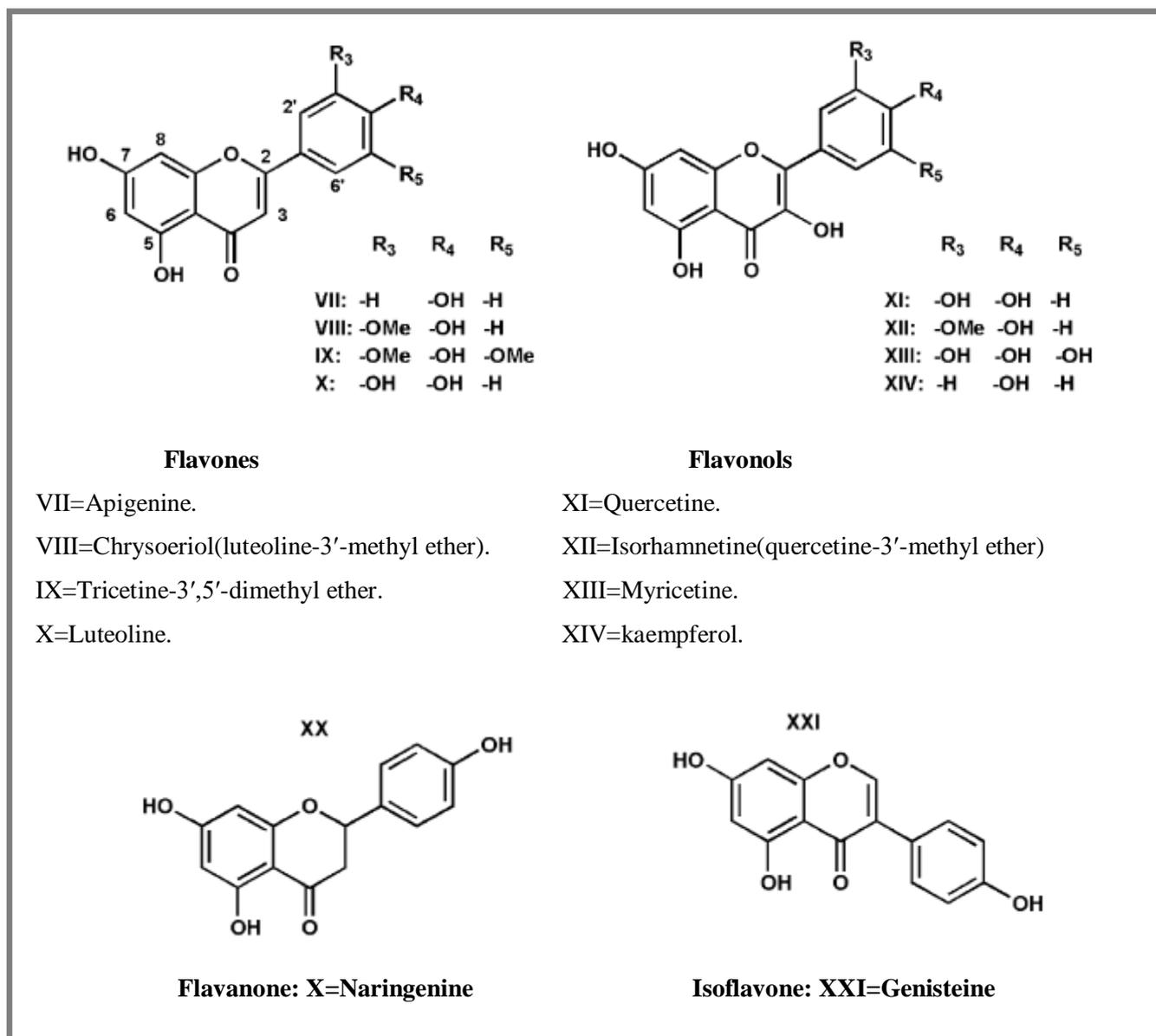


**Figure I.10** : Structure de flavan-3-ol (A), flavan-3,4-ol (B) et tannin condensé (C)



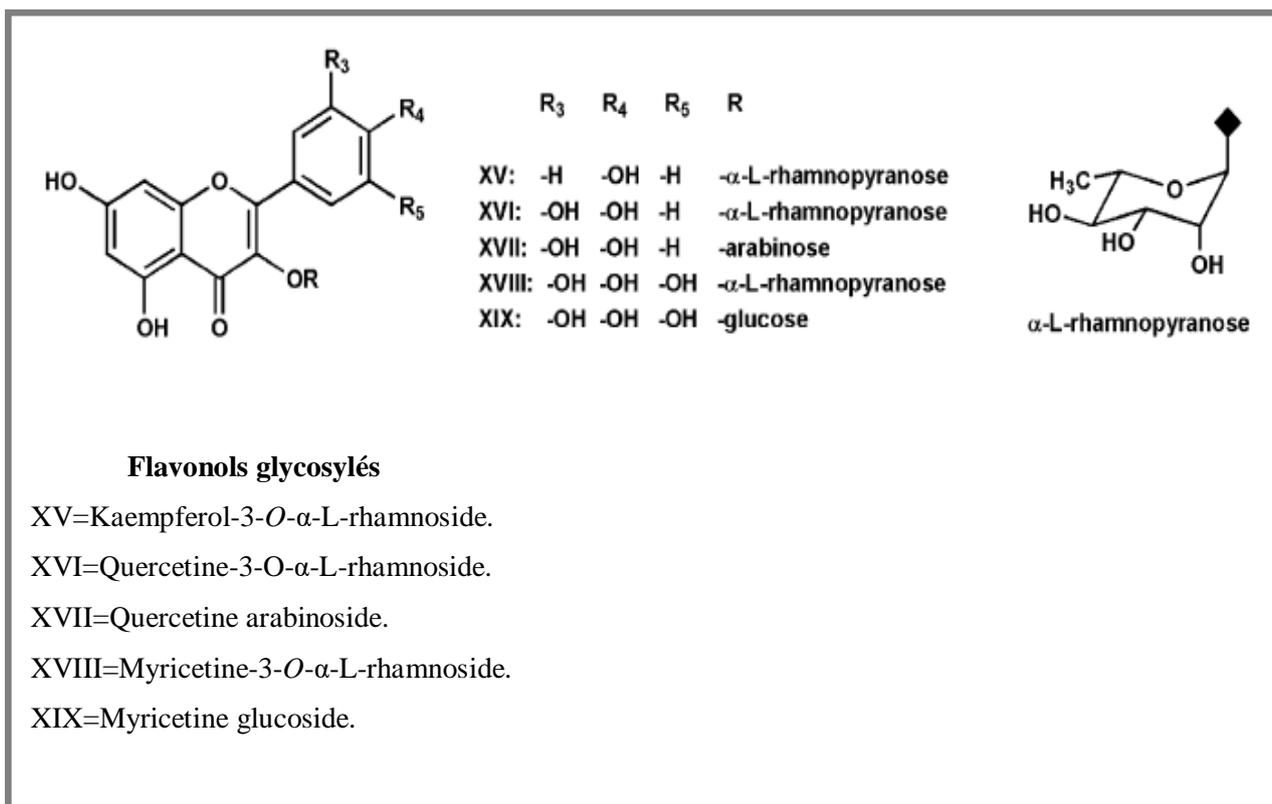
**Figure I.11** : Structure des tannins hydrolysables identifiés dans la caroube.

Les flavonoïdes aglycones de la caroube (Figure I.12) sont représentés par les flavones (apigénine, chrysoeriol ou luteoline-3'-méthyl éther, tricétine 3',5'-diméthyl éther, luteoline), les flavonols (quercétine, isorhamnétine ou quercétine-3'-méthyl éther, myricétine, kaempferol), les flavanones (naringénine) et les isoflavones (genistéine) [39].



**Figure I.12 :** Structure des flavonoïdes libres identifiés dans la caroube.

Les flavonoïdes glycosylés identifiés dans la caroube sont représentés par le kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnoside, la quercétine-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnoside, la quercétine arabinoside, la myricétine-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnoside et la myricétine glucoside (Figure I.13) [39].



**Figure I.13 :** Structure des flavonoïdes glycosylés identifiés dans la caroube.

### I.3.7. Intérêt et utilisation du caroubier

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable. Il se révèle actuellement l'arbre le plus performant parmi les arbres fruitiers et forestiers puisque toutes les parties de l'arbre (feuille, fleur, fruit, bois, écorce et racine) sont utiles, notamment le fruit, ils sont utilisés dans plusieurs domaines à savoir : pharmaceutique, cosmétique, alimentation et tannerie [22].

#### I.3.7.1. Utilisation Alimentaire

Le caroubier est un arbre ornemental par son feuillage, qui procure une ombre appréciée dans les pays ensoleillés. Son miel est de bonne qualité. L'écorce et les racines de cet arbre sont employées en tannerie [40]. Ses fruits, caroubes, constituent un excellent aliment énergétique pour le bétail. À Chypre, la caroube est transformée en une sorte de confiserie, appréciée comme sucrerie locale. La fabrication commence par le broyage des graines, une extraction à l'eau puis une concentration à chaud pendant plusieurs jours pour l'obtention d'un sirop. Le résultat final se rapproche de la texture du sucre d'orge mais avec une couleur bien plus foncée [33]. On tire de la

caroube deux produits très différents utilisés abondamment par l'industrie alimentaire : la farine de caroube et la gomme de caroube.

Au contraire, à la consommation directe de caroube qui n'a plus qu'une valeur anecdotique, **la farine ou poudre de caroube** (Figure I.14), tirée des gousses, est utilisée de nos jours dans l'industrie agro-alimentaire comme additif (code E410) pour les glaces, les pâtisseries, les aliments diététiques (pas de gluten dans la caroube), notamment comme succédané de cacao. Cependant, la caroube, par rapport à son homologue le cacao, ne contient ni théobromine, ni caféine, deux alcaloïdes à l'action excitante sur l'organisme [41]. Autre part, cette farine est utilisée dans le lait en poudre pour bébé comme épaississant en remplacement de la traditionnelle farine de blé. Ce genre d'épaississant est recommandé pour lutter contre le reflux gastro-oesophagien infantile. Cette farine de caroube est censée être moins allergène que la farine de céréales [33].



**Figure I.14** : Poudre de la caroube

**La gomme de caroube** issue de l'endosperme constitue le 1/3 du poids total de la graine (Jones, 1953). Cent kilogrammes de graines de caroube produisent en moyenne 20 kilogrammes de gomme sèche pure (Jones, 1953). Cette dernière est utilisée dans plusieurs produits commerciaux comme agent stabilisateur, épaississant, agglomérant et gélifiant [19, 5]. Elle substitue de la pectine, de la gélatine, est aussi utilisée comme stabilisateur alimentaire, agent dispersant, fixateur dans différents domaines (fromage, sauce, mayonnaise, nappages, glaces, les aliments pour bébés, les produits laitiers fermentés, salades...), une source de bon marché d'hydrates de carbone actuellement explorés comme matériaux pour la production de

bioéthanol, avec plusieurs avantages par rapport à d'autres cultures agricoles riches en sucre [42, 43].

### I.3.7.2. Utilisation médicale

Le caroubier est un remède naturel et particulièrement conseillé en cas de troubles digestifs, de reflux gastriques fréquents, d'irritation du côlon, de vomissements persistants, d'acidité gastrique, de stéatorrhée (terme médical utilisé pour désigner l'excès de graisses dans les selles), d'hémorroïdes, d'anémie et de carences nutritionnelles [44].

Actuellement, la caroube est considérée comme une plante d'investigation de nouveaux antioxydants naturels contenus dans l'enveloppe de la graine et la pulpe du fruit. Cette activité antioxydante est attribuée à la présence de composés phénoliques et fibres [45].

Le caroubier est également un excellent allié dans les régimes amincissants. Des études scientifiques ont démontré que cette plante officinale permet de traiter les problèmes associés au surpoids et à l'obésité en inhibant certaines enzymes digestives grâce à une teneur élevée en tannins, et en créant une sensation de satiété. Il est utilisé notamment dans les préparations des aliments diététiques humains ou comme ingrédient potentiel dans les aliments dérivés des céréales pour les personnes cœliaques [27]. Les fibres et la farine de cette plante sont utilisées dans la régulation des niveaux de glucose dans le sang et dans la réduction du niveau de cholestérol total [46, 47].

Des études biologiques ont montré les capacités bactéricides de la pulpe de caroube vis-à-vis de *staphylococcus aureus*. La caroube adsorberait aussi les entéro-toxines produites par certaines souches d'*Escherichia coli* et de *staphylocoques* ainsi que par le *vibrioncholérique*, ce mécanisme d'adsorption pourrait être expliqué par la présence des tanins dans la caroube [48].

### I.3.7.3. Utilisation cosmétique

Dans l'une des applications industrielles, la gomme de caroube est utilisée en cosmétique (savons, crèmes, dentifrices...) [44] pour sa capacité à former une solution très visqueuse, à une faible concentration en raison de ses propriétés épaississantes, émulsifiantes et stabilisantes [50, 51].

### I.3.8. Production mondiale de caroubier

La production mondiale de la caroube est estimée à 205.589 t et se concentre principalement en Espagne, premier pays producteur avec 55.754 t, ce qui représente 27,12 % de la production mondiale (Figure I.15 et Tableau I.7) suivi par l'Italie (21,77%) et le Portugal (15,11%) [19]. Par ailleurs, de faibles productions ont été enregistrées au Liban, en Tunisie, en Australie et en Afrique du Sud [40].

**Tableau I.7 :** Estimation de la surface cultivée, la production et le rendement de la caroube dans le monde, année 2011 (*tableau établi par l'auteur à partir des données de la FAOSTAT*)

Pays*	Surface cultivée (ha)	Production (tonnes)	Rendement (t/ha)
<b>Espagne</b>	47000	55754	1,19
<b>Maroc</b>	9717	20489	2,11
<b>Italie</b>	9183	44749	4,87
<b>Portugal</b>	8274	31067	3,75
<b>Grèce</b>	5284	20901	3,96
<b>Turquie</b>	2910	13972	4,80
<b>Chypre</b>	1353	10560	7,80
<b>Palestine</b>	1347	210	0,16
<b>Algérie</b>	1000	4000	4,00

Croatie	550	553	1,01
Tunisie	414	858	2,07
Liban	250	2300	9,20
Ukraine	100	100	1,00
Mexique	76	76	1,00
<b>Total</b>	<b>87458</b>	<b>205589</b>	<b>2,35</b>

\* les pays ont été classés par ordre décroissant selon la surface cultivée (ha).



**Figure I.15 :** Production mondiale de la caroube, année 2011  
(Histogramme établi par l'auteur à partir des données de la FAOSTAT)

### I.3.9. Production de caroubier en Algérie

L'Algérie occupe le huitième rang avec une production de 4000 t, soit 1,95% de la production mondiale [19]. La superficie cultivée totale du caroubier en Algérie a fortement

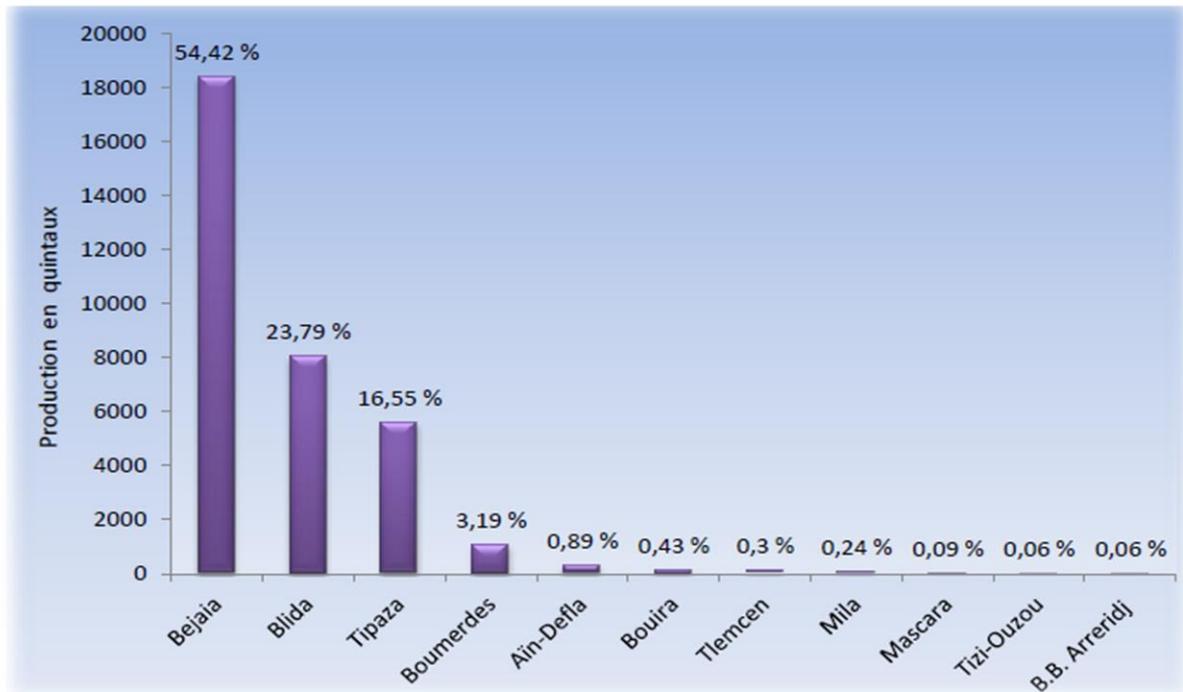
baissé, passant de 11000 ha en 1961 à 1000 ha en 2011 (FAOSTAT). En 2009, cette superficie était de 927 ha (dont 645 ha, soit 69,58 % de la superficie totale se trouvent dans la wilaya de Bejaia (Figure I.16 et Tableau I.8), suivie par la wilaya de Blida (23,79%) et Tipaza (16,55%) [52].

**Tableau I.8** : Surface cultivée, production et rendement de la caroube en Algérie, année 2009 (Tableau établi par l'auteur à partir des données fournies par la DSA de Tlemcen)

Wilaya*	Surface cultivée (ha)	Production (qx)	Rendement (qx/ha)
Bejaia	645	18417	28,6
Tipaza	105	5600	5303
Blida	100	8050	80,5
Boumerdes	32	1080	40,0
Bouira	22	144	6,9
Mila	10	80	8,0
Tlemcen	5	100	20,0
B.B. Arreridj	4	20	5,0
Aïn-Defla	2	300	150
Mascara	1	30	30,0
Tizi-Ouzou	1	20	20,0

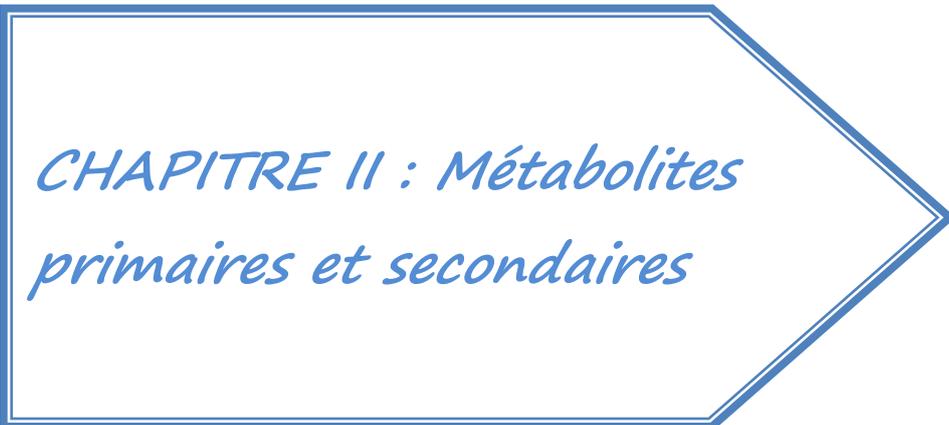
Total	927	33841	36,5
-------	-----	-------	------

\* les wilayas ont été classées par ordre décroissant selon la surface cultivée (ha).



**Figure I.16 :** Production de la caroube en Algérie, année 2009

(Histogramme établi par l'auteur à partir des données fournies par la DSA de Tlemcen)



*CHAPITRE II : Métabolites  
primaires et secondaires*

Les métabolites sont des molécules issues du métabolisme des végétaux (ou animaux), on distingue deux classes : **métabolites primaires** et **métabolites secondaires** [53].

## II.1. Les métabolites primaires

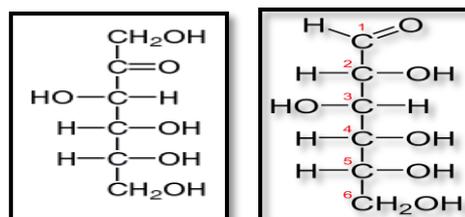
Les métabolites primaires sont des produits issus directement des photoassimilats, comme les sucres simples, acides aminés, protéines, acides nucléiques et organiques, qui participent à la structure de la cellule végétale ainsi qu'à son fonctionnement de base [54]. Ils sont souvent produits en grande quantité mais présentent une valeur ajoutée relativement basse. Ces métabolites sont aussi définis comme des molécules qui se trouvent dans toutes les cellules végétales et nécessaires à leur croissance et à leur développement [55]. Ils sont répartis en :

- ♦ **Glucides (sucres)** : source d'énergie, paroi cellulaire.
- ♦ **Lipides** : source d'énergie, membranes cellulaire.
- ♦ **Acides aminés** : construction des protéines.
- ♦ **Nucléosides**, les acides nucléiques et leurs précurseurs biosynthétiques [56].

### II.1.1. Glucides

Les glucides ou les sucres avec une formule brute en  $C_n(H_2O)_n$ , d'un point de vue chimique, sont des polyols avec le groupement fonctionnel d'un aldéhyde ou d'une cétone (Figure II.1). Pour cette raison sont classés en **aldoses** et **cétoles** [57].

Les glucides se forment naturellement au cours de la photosynthèse. C'est un processus très complexe qui s'effectue à partir de l'eau du sol et du dioxyde de carbone atmosphérique sous l'influence de la lumière [58]. Le bilan peut être schématisé par l'équation de la réaction suivante :



**Figure II.1** : Formule cyclique et lignée de glucides (Fructose à gauche, glucose à droite).

### II.1.1.1. Classification des glucides

En générale, les glucides sont classés en fonction de leur capacité à subir ou non une hydrolyse. On distinguera alors deux classes de glucides : oses et osides (Figure II.2) [58].

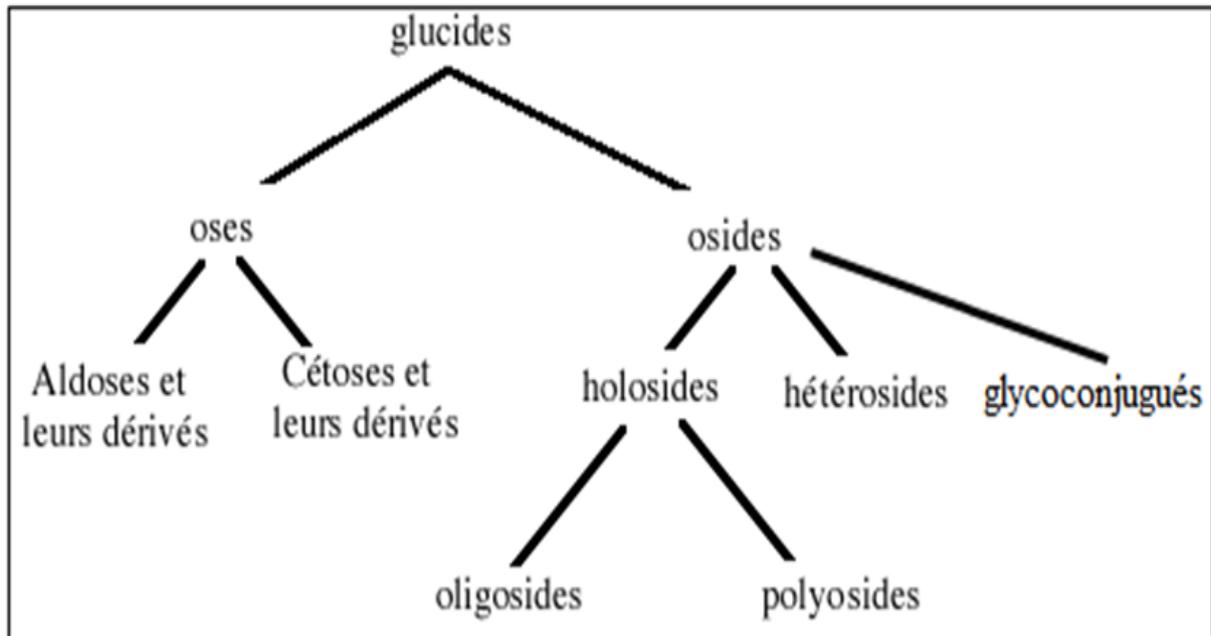


Figure II.2 : Différentes classes des glucides.

### II.1.1.2. Propriétés chimiques des oses

Les propriétés chimiques des sucres (oses) sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles.

#### A) Oxydation par l'iode en milieu basique :

##### ❖ Aldose

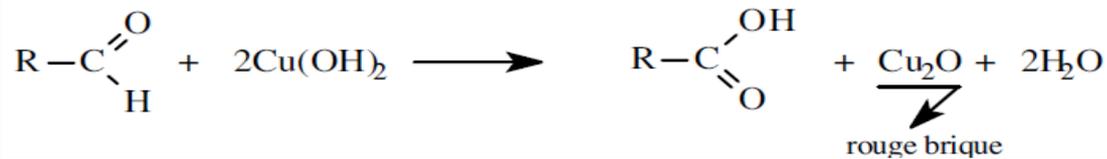


## ❖ Cétose

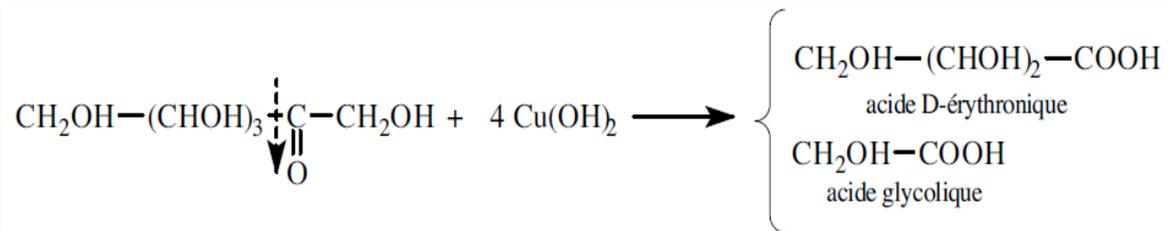
Le groupement cétone n'est pas oxydé par l'iode en milieu basique.

## B) Réaction avec la liqueur de Fehling en milieu basique :

## ❖ Aldose

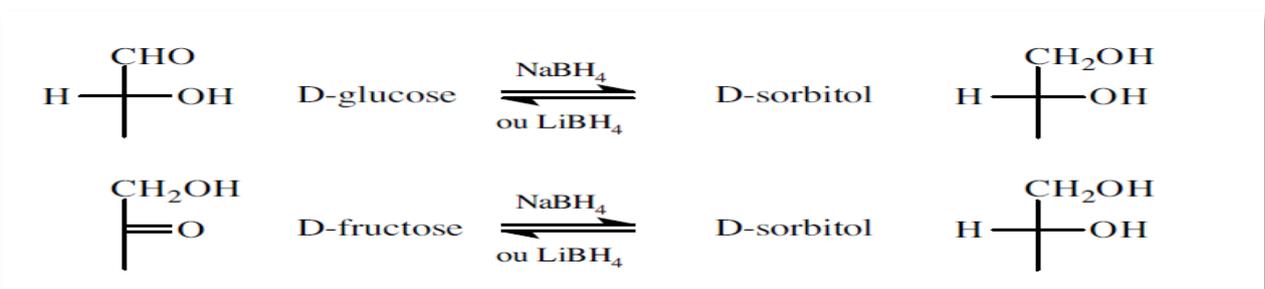


## ❖ Cétose



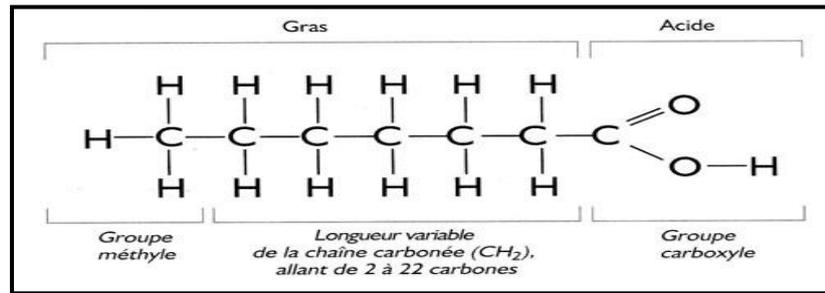
## C) Réaction de réduction des oses :

Les aldoses et les cétones sont susceptibles de réduction catalytique sur leur groupement carbonyle par voie chimique par les borohydrures alcalins, ou par voie enzymatique, en donnant des polyalcools qu'on appelle **glycitols** ou **alditols** à partir de 4C [59].



## II.1.2. Lipides

Les corps gras désignés aussi sous le nom de lipides font partie d'un ensemble complexe de composés organiques. Les lipides (Figure II.3) sont caractérisées par leur insolubilité dans l'eau et leur solubilité dans les solvants organiques tels que l'hexane, l'éther éthylique, chloroforme [60].



**Figure II.3 :** Formule générale des lipides.

Ils sont employés comme réserve énergétique, comme constituants membranaires et comme isolant thermique sous forme de tissu adipeux. Ils exercent en outre des fonctions particulières sous forme d'hormones, de vitamines ou d'acides biliaires [61].

### II.1.2.1. Classification des lipides

Il existe plusieurs classifications pour les lipides, on peut citer celles basées sur :

- ✓ Les propriétés chimiques (lipides saponifiables et lipides insaponifiables).
- ✓ Le comportement dans le milieu aqueux (lipides polaires et lipides apolaires).
- ✓ La fonction (lipides de réserves, lipides de structure et lipides informationnels).

Cependant, elles ont été toutes abandonnées au profit d'une classification basée sur la structure chimique du lipide. En effet, selon leur structure chimique, les lipides sont subdivisés en lipides vrais et en composés à caractère lipidique (lipoïde) (Figure II.4) [62].

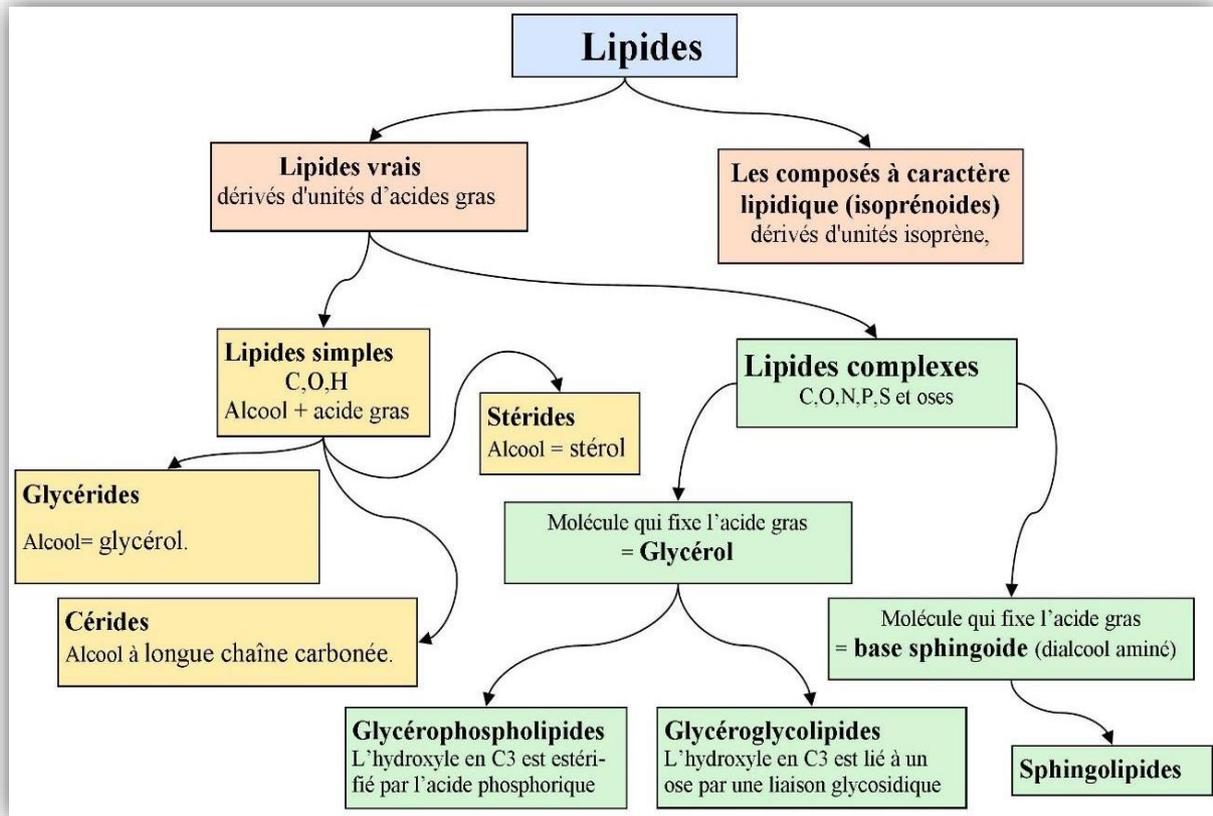


Figure II.4 : Classification la plus utilisée des lipides.

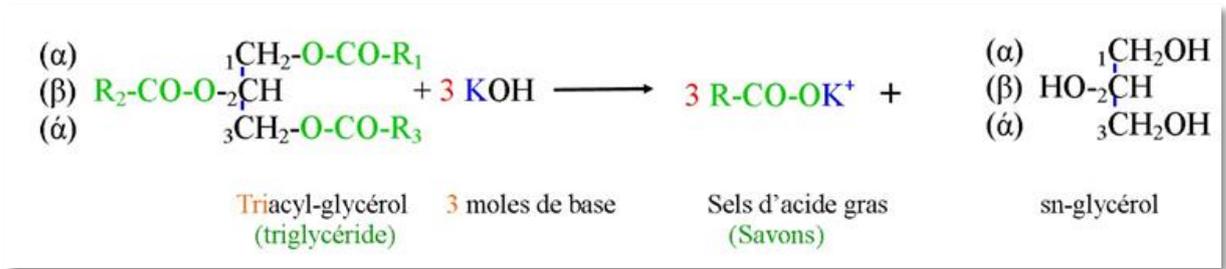
### II.1.2.2. Propriétés chimiques des lipides

#### ➤ Acidité

L'acidité correspond à la teneur en pourcentage d'acide gras (exprimée en acide oléique) présent dans l'huile, elle représente un paramètre important dans l'évaluation de la qualité des huiles. Les acides gras présentent un pka d'environ 4,8. Leur acidité est donc dosable et peut être définie par un indice d'acidité. On définit l'indice d'acide comme étant le nombre de milligramme de potasse nécessaire pour neutraliser les acides gras libres d'un gramme de corps gras [63].

#### ➤ Saponification

A chaud et en présence de KOH, le triglycéride libère des acides gras sous leur forme de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous). Grâce à cette réaction, on peut déduire un indice de saponification défini comme la masse de KOH (en mg) nécessaire pour saponifier une masse de 1 g de corps gras [62].



### II.1. 3. Sels minéraux

Les sels minéraux sont les constituants qui restent (sous forme de cendres) après calcination des tissus organiques [61].

#### II.1. 3.1. Propriétés générales des sels minéraux

- ✓ Contrôlent l'équilibre hydrique (pression osmotique)
- ✓ R glent l'équilibre acide-base (pH)
- ✓ Font partie de certaines structures (os, dents)
- ✓ Entrent dans la composition des enzymes, des hormones.
- ✓ Catalysent de nombreuses réactions du métabolisme Selon les quantités mises en jeu dans l'organisme [61].

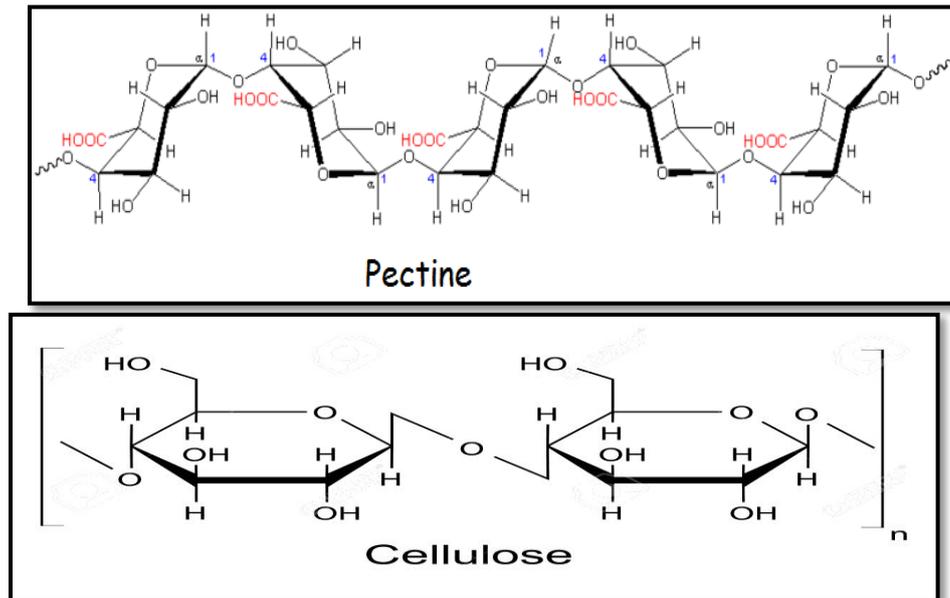
#### II.1. 3.2. Classification des sels minéraux

Les sels minéraux sont couramment divisés en 2 groupes [61] :

- ✓ éléments principaux ou macroéléments : Ca, P, K, Cl, Na, Mg.
- ✓ éléments traces ou oligoéléments : Fe, Zn, Cu, Mn, I, Mo,.....etc

### II.1. 4. Fibres

Les fibres alimentaires sont des bribes de végétaux comestibles ou des analogues de glucides, qui résistent à la digestion et à l'absorption dans l'intestin grêle et subissent une fermentation partielle ou totale dans le colon, elles incluent des polysaccharides, des oligosaccharides, de la lignine et des substances végétales associées [64]. A la lumière de cette fermentation, des effets positifs favorables ont été évalués sur le transit intestinale et le pH du colon, et donne naissance à des sous-produits aux quels sont associés des protéines physiologiques bénéfiques. En effet, Ces fibres alimentaires peuvent être classées en deux groupes majeurs, en fonction de leur solubilité dans l'eau, leurs propriétés chimiques et leurs qualités nutritionnelles : **Fibres insolubles** et **Fibres solubles** (Figure II.5) [64].



**Figure II.5 :** Quelques structures des fibres solubles et insolubles (Cellulose : fibre insoluble, Pectine : fibre soluble).

Tous les végétaux sont constitués de fibres de cellulose plus ou moins pure (fibre insoluble). Les tiges des plantes sont les principales ressources de fibres végétales. Elles sont plus ou moins lignifiées suivant l'espèce et la maturité de la plante. Les feuilles, les fruits, les graines et l'écorce de certaines plantes sont également utilisés comme source de fibres végétales. La cellulose seule représente plus de 50% de la biomasse [65].

## II.2. Métabolites secondaires

Les métabolites secondaires ne sont pas produits directement lors de la photosynthèse mais sont synthétisés à partir des métabolites primaires et résultent de réactions chimiques ultérieures. Ils sont souvent synthétisés dans une partie de la plante et stockés dans une autre avec une structure chimique parfois complexe [54].

Ils sont très différents selon les espèces et s'accumulent le plus souvent en faible quantité. Ces molécules bioactives sont produites à différents endroits de la cellule dans des parties spécifiques de la plante en fonction du stade de développement. Leurs rôles dans la physiologie de la plante ne sont pas encore tous élucidés. Ces composés sont limités à certaines espèces de végétaux et sont importants pour la survie et la valeur adaptative des espèces qui les synthétisent [55].

Les métabolites secondaires sont reconnus par leurs activités biologiques nombreuses qui comprennent des activités antibactériennes, anticancéreuses, antifongiques, analgésiques, anti-inflammatoires, diurétiques gastro-intestinales, et antioxydants... [66, 67].

### II.2.1. Classification des métabolites secondaires

Les métabolites secondaires sont classés en plusieurs grands groupes, parmi ceux-ci :

- Composés phénoliques
- Alcaloïdes
- Terpénoides et les stéroïdes.

Chacune de ces classes renferme une très grande diversité de composés qui possèdent une très large gamme d'activité biologique [68, 69].

#### II.2.1.1. Composés phénoliques

Les composés phénoliques représentent une vaste classe de substances organiques cycliques très variées, qui dérivent du phénol  $C_6H_5OH$ . Les composés phénoliques sont fort répandus dans le règne végétal ; on les rencontre dans les racines, les feuilles, les fruits et l'écorce. La couleur et l'arome, ou l'astringence des plantes dépendent de la concentration et des transformations des phénols. Dans la nature, ces composés sont généralement dans un état lié sous forme d'esters ou plus généralement d'hétérosides. Ils existent également sous forme de polymères naturels (tanins). Cette classe est plus représentée par les flavonoïdes [70].

##### II.2.1.1.1. Effets biologiques des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des molécules biologiquement actives, ils sont largement utilisés en thérapeutique comme vasoconstricteurs, anti-inflammatoires, inhibiteurs enzymatiques, antioxydants et antiradicalaires, antimicrobiens, anticarcinogènes, antithrombotiques analgésiques, antibactériennes, antiviraux, Anti-allergènes, vasodilatateurs [71].

La capacité d'une espèce végétale à résister à l'attaque des insectes et des microorganismes est souvent corrélée avec la teneur en composés phénoliques [72].

### II.2.1.1.2. Classification des composés phénoliques

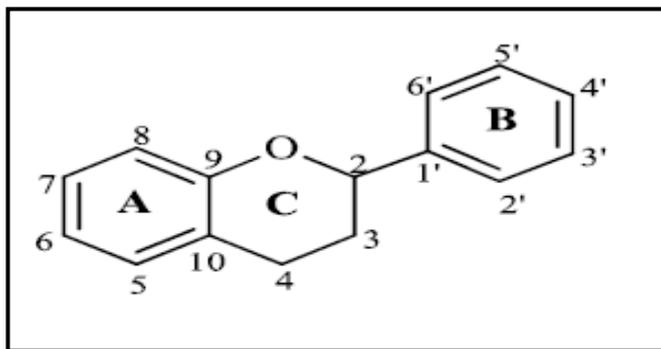
Les composés phénoliques sont commodément classés selon le nombre d'atomes de carbone dans le squelette de base [73]. Les différentes classes principales de ces composés phénoliques isolés des plantes sont illustrées dans le tableau suivant (Tableau II.1) [74].

**Tableau II.1** : Différentes classes des composés phénoliques.

Squelette carbonée	Classes de composés phénoliques
C <sub>6</sub>	Phénols simples et benzoquinones
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides phénoliques
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acétophénone et les acides phenylacétiques
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acide hydroxy-cinnamiques, coumarines phénylpropènes, chromons
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphthoquinones
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xanthonnes
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes et anthraquinones
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes et isoflavonoïdes
(C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	Tannins hydrolysables
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignanes et néolignanes
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Biflavonoïdes
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Lignines
(C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Catéchols
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Tannins condensés

#### A) Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des substances phénoliques qui représentent un large groupe des métabolismes secondaires. Leur structure comprend de deux cycles aromatiques (A et B) reliées par une chaîne à trois carbone, généralement organisé comme un hétérocyclique oxygéné (C) (Figure II.6) [75]. Ils sont considérés comme des pigments quasi-universels responsables des colorations jaune, orange, et rouge de différents organes végétaux (racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruits) [76].



**Figure II.6 :** Structure de base des flavonoïdes.

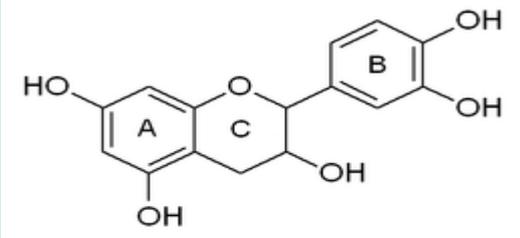
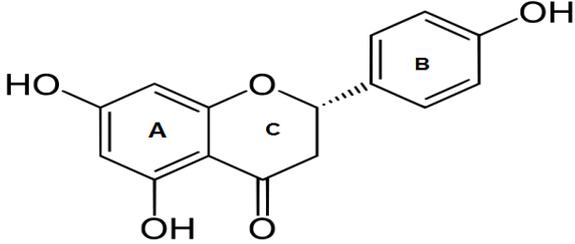
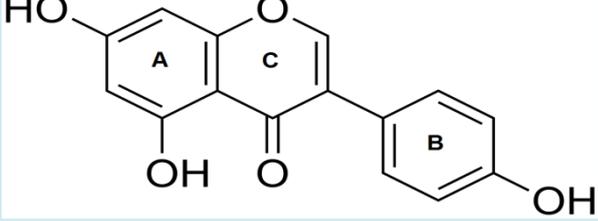
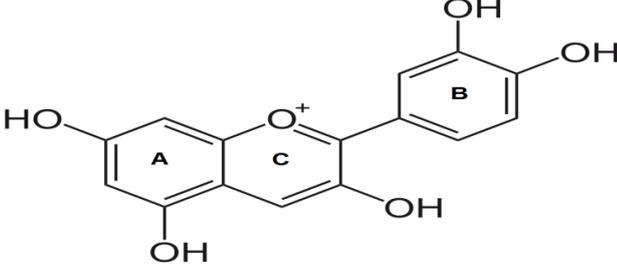
Plus de 5000 variétés des flavonoïdes ont été identifiés et peuvent classer selon leur structure sur la base du degré de substitution et l'oxydation [77].

Structuralement, les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules, dont les plus importantes sont les flavones, les flavonols, les flavanones, les dihydroflavonols, les isoflavones, les flavanols et les anthocyanidines (Tableau II.2) [78, 79].

Il est important de noter que les flavonoïdes se rencontrent à la fois sous forme libre (aglycone) ou sous forme glycosylée [77].

**Tableau II.2 :** Principales classes des flavonoïdes.

Classe	Structure	Exemple
Flavones		Apigénine
Flavonols		Quercétine

Flavan-3-ols		Catéchine
Flavonones		Naringénine
Isoflavonones		Génistéine
Anthocyanidines		Cyanidine

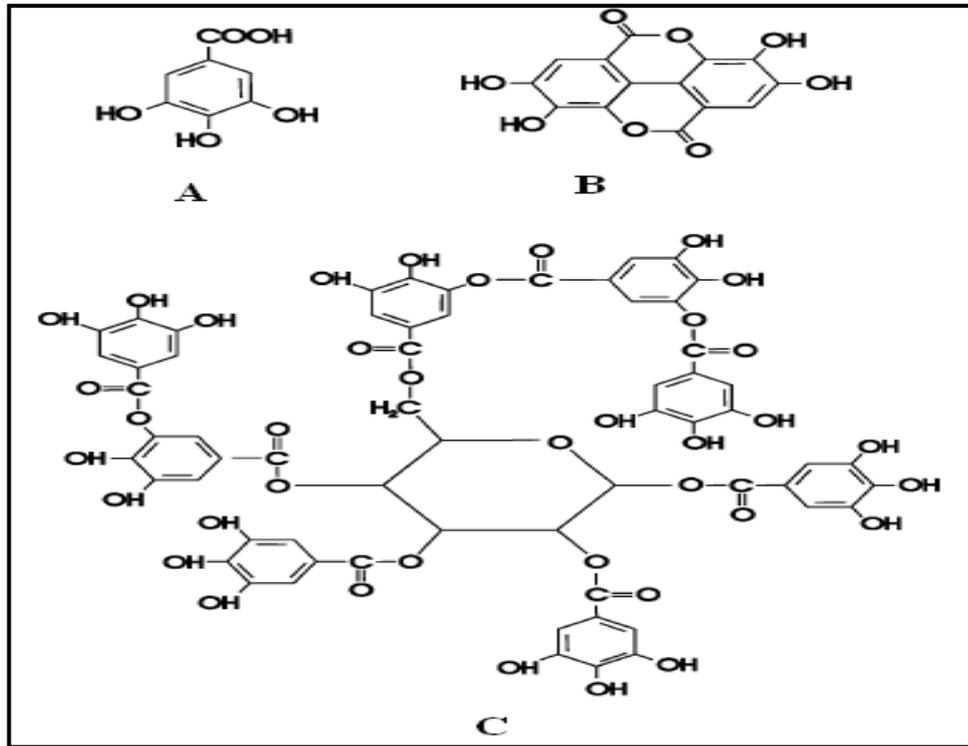
## B) Tanins

Le terme « tannin » ou « tanin » vient de la source de tannins utilisée pour le tannage des peaux d'animaux en cuir. Dans ce processus, les molécules de tanins se lient aux protéines par des liaisons résistantes aux attaques fongiques et bactériennes [80]. Ils sont des composés phénoliques solubles dans l'eau et ayant des poids moléculaires variés entre 500 et 2000 Dalton (3000 pour les structures les plus complexes). Le rôle biologique des tanins dans la plante est lié à sa propre protection contre les infections, les insectes et les animaux herbivores, en plus de la protection contre les attaques fongiques et bactériennes [81].

Les tannins sont classés selon leur structure en deux groupes majeurs : tannins hydrolysables et tannins condensés [82].

➤ **Tanins hydrolysables**

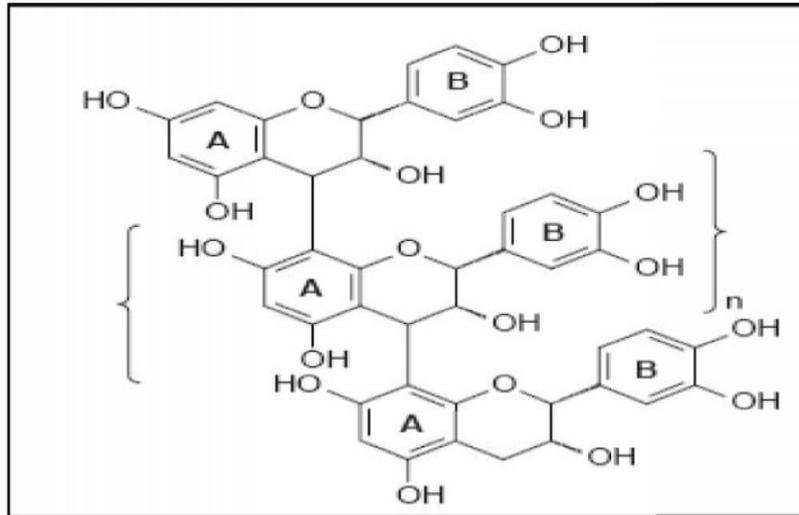
Constitués par une molécule glucidique sur laquelle est estérifiée de l'acide gallique ou l'un de ces dérivés (acide éllagique, acide m-digallique) (Figure II.7), d'où le nom de pyrogalliques et d'éllagitanins qu'on leur donne quelque fois. Ils sont facilement hydrolysés par voie chimique ou enzymatique. Les tanins galliques et ellagiques sont caractéristiques des angiospermes dicotylédones [83].



**Figure II.7 :** Structure des acides gallique (A) et ellagique (B) et tannin hydrolysable (C)

➤ **Tanins condensés**

Ce sont des composés phénoliques hétérogènes, ils se trouvent sous forme d'oligomères ou polymères de flavanes, flavan-3-ols, 5-desoxy-3-flavonols et flavan-3,4-diols, ils ne traversent pas la barrière intestinale (Figure II.8) [84].



**Figure II.8 :** Structure de base des tanins condensés

Les tanins possèdent des capacités et des propriétés biologiques importantes tels que : fixation et inhibition enzymatique, piégeage des radicaux libres et activité antioxydante, effet antiseptique (antibactérien, antifongique, antiviral), prévention des maladies cardio-vasculaires [85].

Les drogues à tannin sont employées contre les hémorroïdes, blessures superficielles. Les extraits tanniques sont anti-inflammatoires dans les cas de brûlures. Ils sont utilisés aussi comme antiseptique. En solutions buvables, elles ont employées comme antidiarrhéique [86].

### II.2.1.2. Alcaloïdes

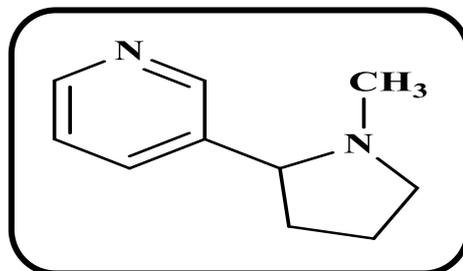
Un alcaloïde est une substance organique azotée d'origine végétale a caractère alcalin et présentant une structure moléculaire hétérocyclique complexe [87]. La plupart des alcaloïdes sont dérivés d'acide aminés tels que le Tryptophane, l'Ornithine, la Lysine, l'Asparate, l'Anthranilate, la Phénylalanine et la Tyrosine. Ces acides aminés sont décarboxylés en amines et couplées à d'autres squelettes carbonés [88].

Les alcaloïdes peuvent classés en trois sous groupes [89] :

- ✓ Alcaloïdes vrais
- ✓ Pseudo-alcaloïdes
- ✓ Proto-alcaloïdes

### A) Alcaloïdes vrais

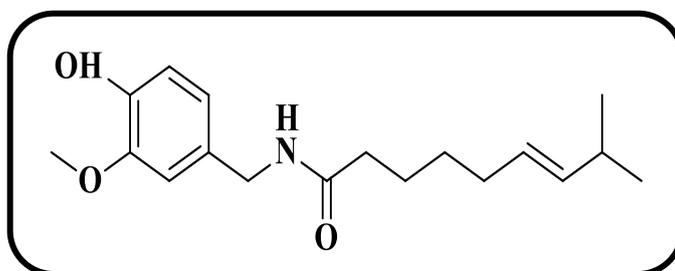
Cette classe des alcaloïdes représente le plus grand nombre d'alcaloïdes, sont toxiques et disposent d'un large spectre d'activités biologiques. Ils dérivent d'acides aminés et comportent un atome d'azote dans un système hétérocyclique (Figure II.9). Ils sont présents dans les plantes, soit sous forme libre, soit sous forme de sel, soit comme N-Oxyde [87].



**Figure II.9 :** Nicotine (alcaloïdes vrais).

### B) Pseudo-alcaloïdes

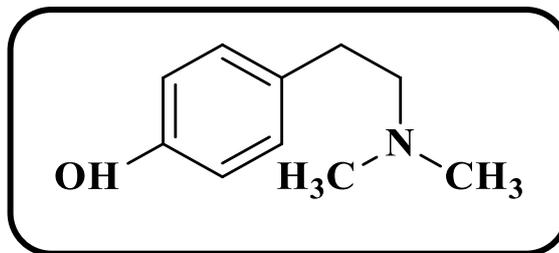
Les pseudo-alcaloïdes (Figure II.10) présentent le plus souvent toutes les caractéristiques des alcaloïdes vrais, mais ne sont pas des dérivés des acides aminés. Dans la majorité des cas connus, ce sont des dérivés d'isoprénoïdes (alcaloïdes terpéniques) et du métabolisme de l'acétate [87, 90].



**Figure II.10:** Capsaicine (pseudo-alcaloïde).

### C) Proto-alcaloïdes :

Les proto-alcaloïdes (Figure II.11) sont des amines simples dont l'azote n'est pas inclus dans un hétérocycle. Ils sont souvent appelés « amines biologiques » et sont soluble dans l'eau [87].



**Figure II.11** : Phényléthylamine (Proto-alcaloïdes).

Les alcaloïdes précipitent avec certains réactifs spécifiques appelés réactifs des alcaloïdes, Les plus importants sont les réactifs iodés tels que [91]:

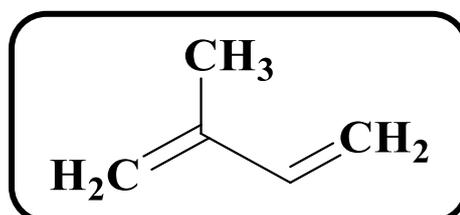
1. Solution neutre de mercuri-iodure de potassium ou réactif de Mayer (précipité blanc jaunâtre).
2. Solution acide d'iodobismuthite de potassium ou réactif de Dragendorff (précipité rouge orangé).
3. Solution d'iodure de potassium iodé ou réactif de Bouchardat (précipité brun).

### II.2.1.3. Terpenoïdes et stéroïdes

#### II.2.1.3.1. Terpenoïdes

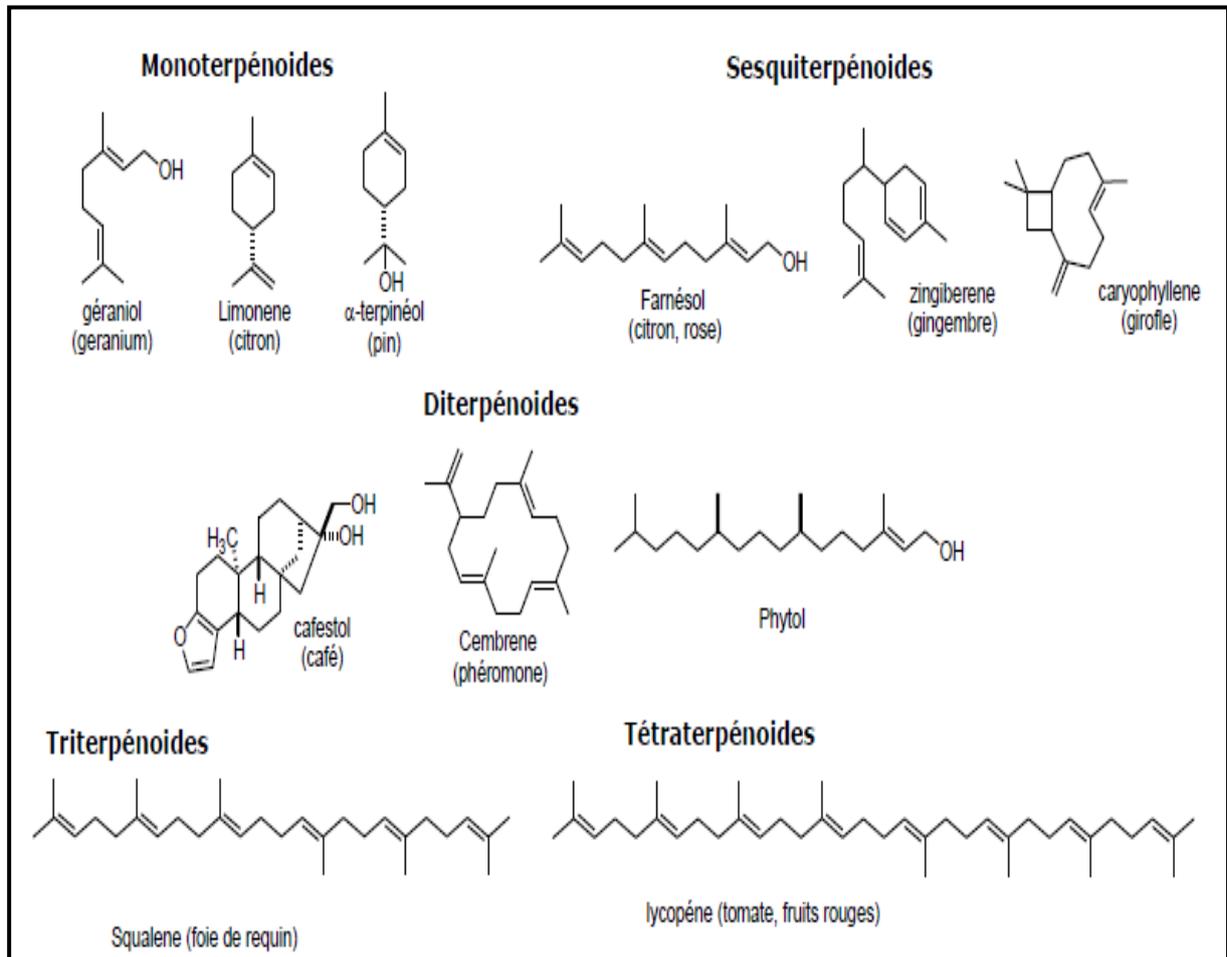
Les terpènoïdes constituent sans doute le plus vaste ensemble connu de métabolites secondaires des végétaux, ce sont des molécules polyéniques qu'on trouve également dans le règne animal. Les composés de ce groupe, constitués uniquement des éléments : carbone, hydrogène et oxygène, comportent des huiles essentielles, des résines ; des stéroïdes et des polymères comme le caoutchouc [92].

En 1887, O. Wallach envisageait que les terpènes devaient être construits à partir d'unités isopréniques (2-méthyl-butadiène) (Figure II.12). Cette hypothèse a été transformée par Ruzicka (1953), en une règle générale qui postule que chaque groupe de terpène est issu de la condensation « tête-à-queue » d'un nombre variable d'unités isopréniques [92].



**Figure II.12** : Structure de l'unité isoprénique

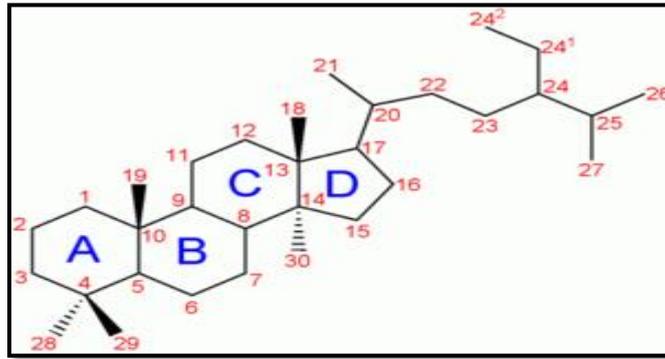
Les terpènes sont subdivisés, selon le nombre d'entités isoprène qui sont incorporés dans leurs structures, en monoterpènes ( $C_{10}$ ), sesquiterpènes ( $C_{15}$ ), diterpènes ( $C_{20}$ ), triterpènes ( $C_{30}$ ), tetraterpène ( $C_{40}$ ) (Figure II.13) [92].



**Figure II.13 :** Structure de quelques squelettes terpéniques.

### II.2.1.3.2. Stéroïdes

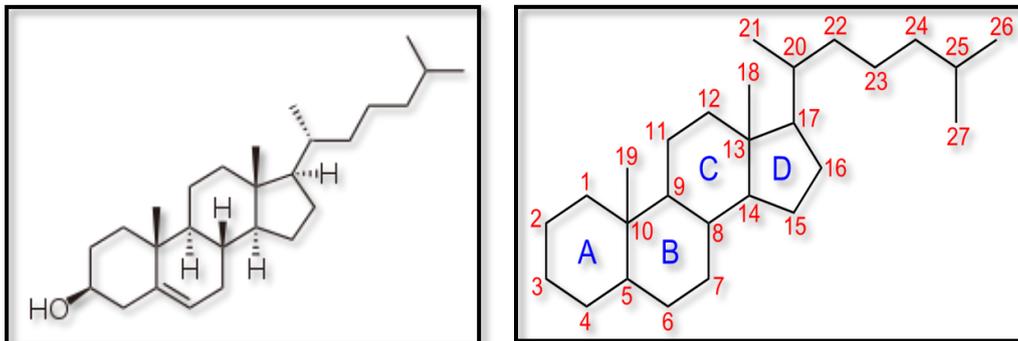
Les stéroïdes (Figure II.14) représentent un ensemble de molécules dérivées du cholestérol ou de ses homologues particulièrement abondants dans les végétaux et les animaux. Cette classe de substances naturelles présente une sous-classe de triterpènes. Les quatre cycles sont désignés par les lettres A, B, C et D [93].



**Figure II.14 :** Structure de stéroïdes.

En revanche, pour plusieurs biochimistes, les « stérols constituent une catégorie à part entière incluant les stéroïdes » ainsi que cinq autres sous-classes (Figure II.15) [94] :

- ✓ **Les stérols et ses dérivés** : cholestérol, phytostérol et stérides
- ✓ **Les stéroïdes** : oestrogènes, androgènes, gluco- et minéralocorticoïdes
- ✓ **Les sécostéroïdes** : vitamine D
- ✓ **Les stéroïdes conjugués**



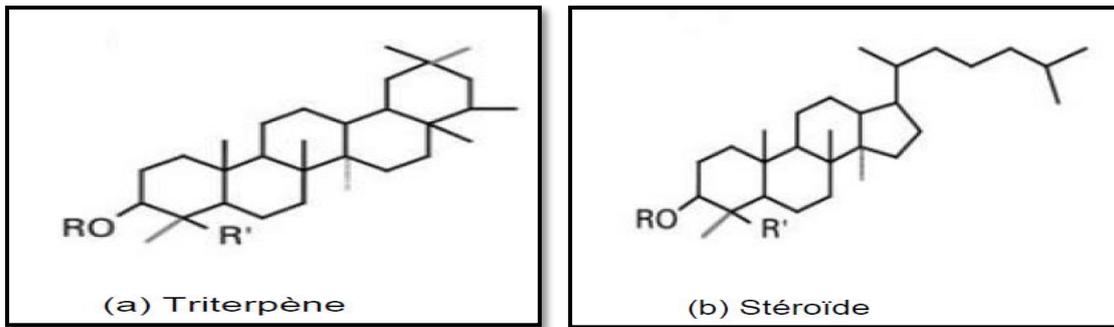
**Figure II.15 :** Quelques exemples de stéroïdes (Cholestérol à gauche, sécostéroïdes à droite)

### II.2.2. Saponines

Les saponines appelées aussi saponosides sont une classe spécifique de métabolites secondaires, produits naturels abondamment retrouvés dans le règne végétal [95]. Leur nom provient du latin « sapo » signifiant « savon » en raison de leurs propriétés à former des solutions moussantes en présence d'eau [96]. Les saponines isolées de différentes sources possèdent un

goût amer elles ont été utilisées en tant que détergents, pesticides et molluscicides en plus de leurs applications industrielles en tant qu'agents moussants et tensioactifs [96, 97].

Les saponines sont des molécules composées de deux entités : une génine (aussi appelée aglycone) et une unité glycoside. La partie aglycone (sapogénine) est constituée d'un noyau stéroïdique (b) ou triterpénique (a) (Figure II.16) [98].

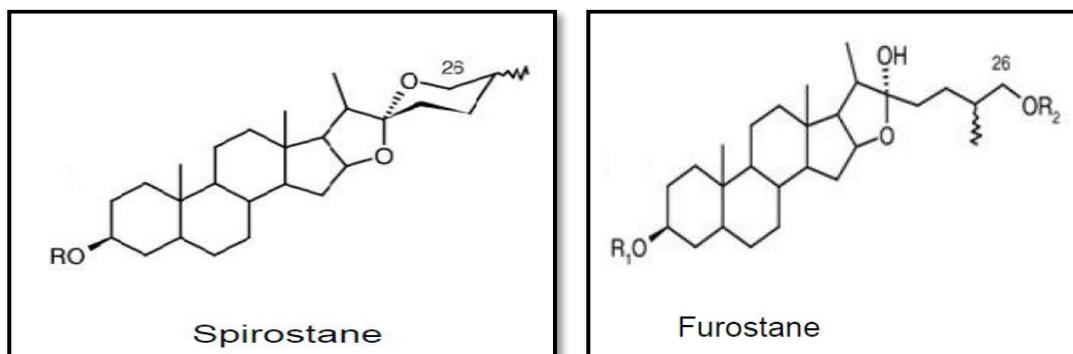


**Figure II.16 :** Structure de base des saponines

Généralement, l'unité glycoside contient du glucose, galactose, l'acide glucuronique, xylose, et rhamnose [99]. La plupart des saponines sont monodesmosides ou bidesmosides, ce qui signifie qu'ils contiennent soit 1 ou 2 chaînes de saccharide, respectivement, à des positions différentes [100].

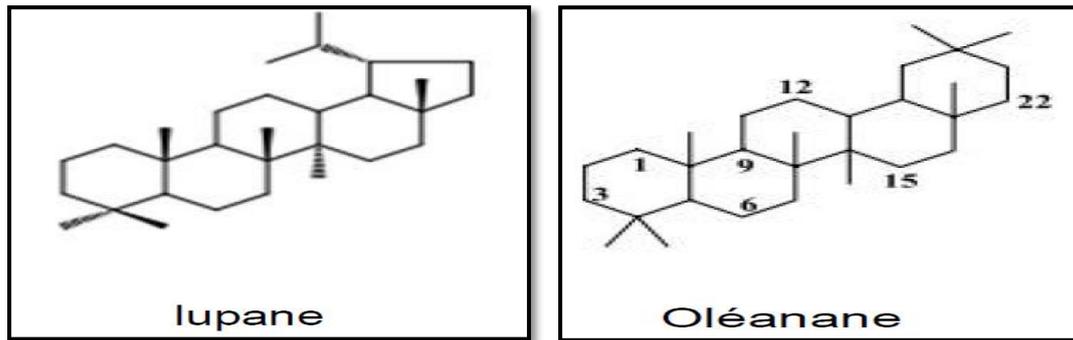
Structuralement, les saponines peuvent être classées en deux groupes selon la nature de la génine (Figure II.17 et Figure II.18) [101] :

➤ Saponines à génine stéroïdique :



**Figure II.17 :** Principaux squelettes stéroïdiques.

➤ Saponines à génine triterpénique :

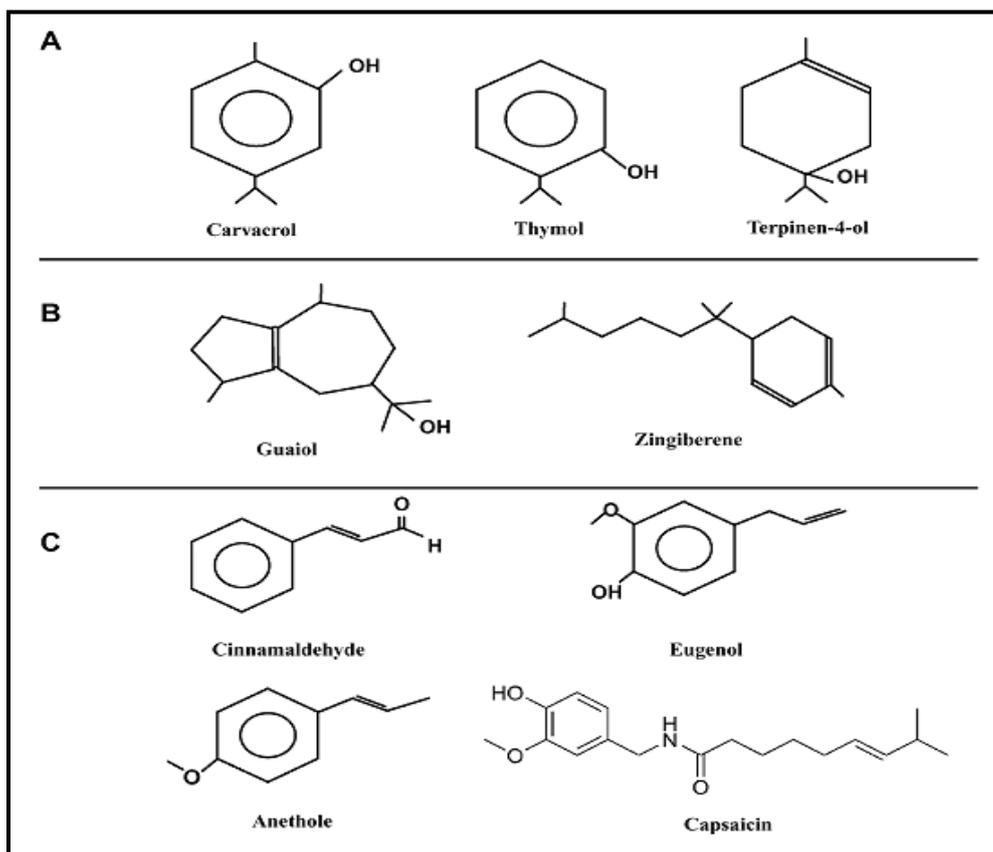


**Figure II .18** : Principaux squelettes triterpéniques

### II.2.3. Huiles essentielles

Une huile essentielle est un liquide concentré en substances végétales, obtenu par extraction ou distillation de molécules volatiles de la plante d'origine. On retrouve majoritairement de terpénoïdes et des molécules aromatique (Figure II.19). Elles peuvent être stockées dans tous les organes, par exemple, dans les sommités fleuries, les feuilles, les rhizomes, les fruits et les écorce [102].

Les huiles essentielles sont des mélanges liquides très complexes. Elles ont des propriétés et des modes d'utilisation particuliers et ont donné naissance d'une branche nouvelle de la phytothérapie : l'aromathérapie [102].



**Figure II.19 :** Structure de quelques composés des huiles essentielles  
(**A**) : monoterpénoïdes, (**B**) : sesquiterpénoïdes et (**C**) : phénylpropanoïdes

### II.2.3.1. Propriété physicochimiques des huiles essentielles

Les HE sont volatiles et liquides à température ambiante, ce qui les différencie des huiles fixes. Elles sont très rarement colorées et dotées d'une odeur et saveur généralement fortes. Elles sont peu miscibles à l'eau, par contre elles sont assez solubles dans les solvants organiques [103].



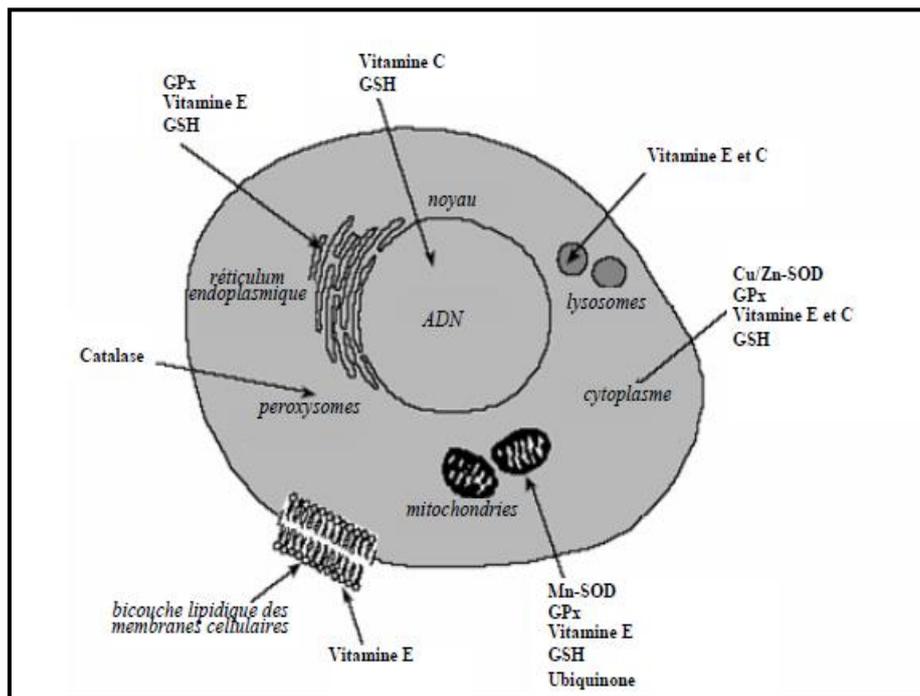
*CHAPITRE III : Activité  
anti-oxydante*

### III.1. Activité anti-oxydante

#### III.1. 1. Stress oxydatif et radicaux libres

##### III.1. 1.1. Définition du stress oxydatif

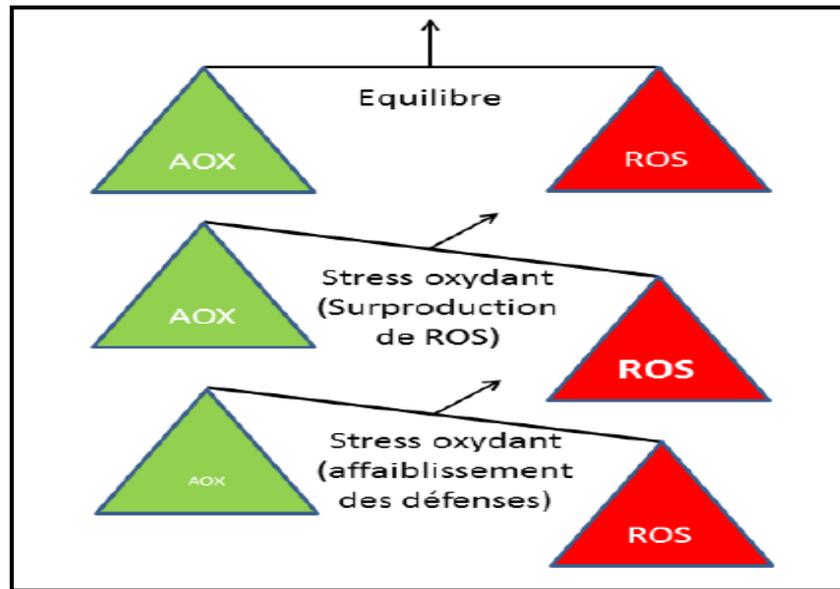
Les radicaux libres sont produits spontanément et de manière continue au sein de notre organisme. Le maintien d'un niveau non cytotoxique de ROS est assuré par des systèmes antioxydants (Figure III.1) [104].



**Figure III.1 :** Répartition des principales défenses antioxydantes dans la cellule

(Mn-SOD) : superoxyde dismutase mitochondriale, (Cu/Zn-SOD) : superoxyde dismutase cytosolique, (GPx) : glutathion peroxydase, (GSH) : glutathion réduit

Un stress oxydatif survient lorsque l'équilibre est rompu en faveur des radicaux libres (Figure III.2). Toute fois, une production excessive de ces molécules réactives ou une insuffisance des mécanismes antioxydants peut déséquilibrer la balance oxyd/antioxyd [105, 106].



**Figure III.2 :** Le stress oxydant (d'après scandalios, 2002)

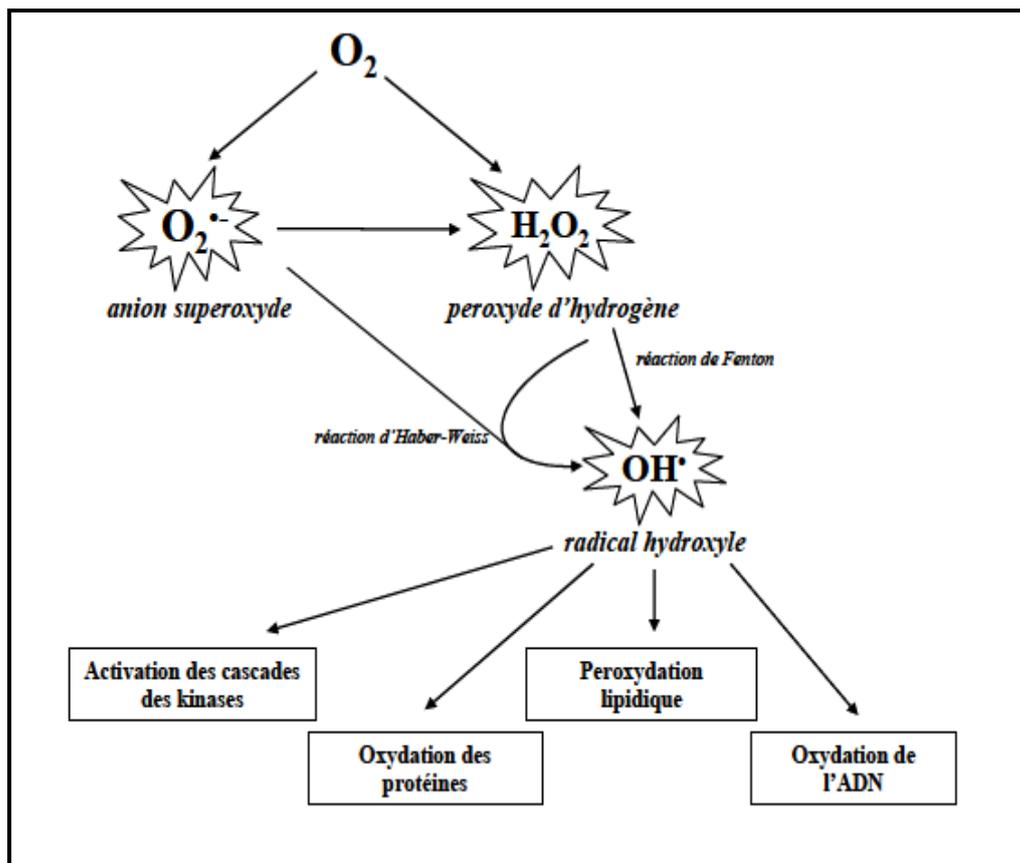
Ce déséquilibre peut avoir diverses origines, telle que l'exposition aux radiations (exposition importante au soleil, radioactivité artificielle ou naturelle), la pollution, le contact avec certains pesticides et solvants, la consommation de tabac et d'alcool, la prise de certains médicaments, la pratique du sport intensif et tout processus susceptible de surcharger les réactions de détoxification hépatique, notamment une perte de poids importante [107, 108].

En médecine la balance oxydative est un concept pour maintenir l'organisme en bonne santé [109, 110]. Son déséquilibre est sujet de nombreux problèmes comme les maladies cardiovasculaires et neurodégénératives [111, 112]. Cette balance est dynamique et est maintenue dans son bon équilibre par des mécanismes enzymatiques ou par des apports extérieurs de molécules très actives [111].

### III.1. 1.2. Radicaux libres et espèces réactives

Radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se ré-apparier, déstabilisant ainsi d'autres molécules. Les molécules ainsi transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne [113]. Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble

restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, souvent appelé espèces réactives de l'oxygène (ROS). Cette appellation n'est pas restrictive. Elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit : radical superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ , radical hydroxyl  $OH^{\bullet}$ , monoxyde d'azote  $NO^{\bullet}$ , mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : l'oxygène singulet  $^1O_2$ , peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ ,... (Figure III.3) [114, 115].

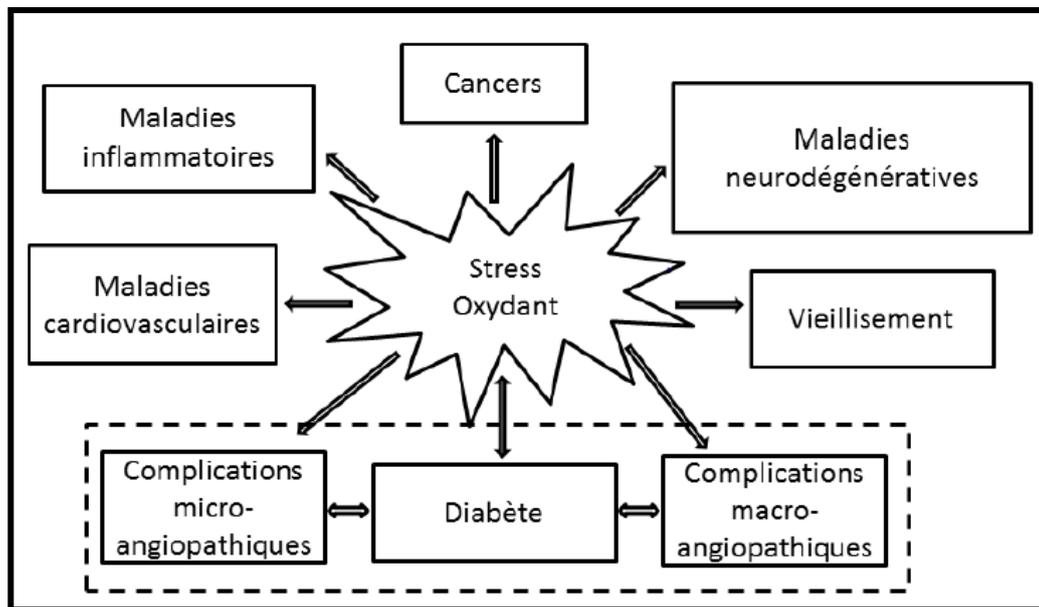


**Figure III.3 :** Différentes formes de ROS.

### III.1.1.3. Conséquence du stress oxydatif

Lors du stress oxydatif, les radicaux libres non détoxiqués par le système antioxydant attaquent les macromolécules contenues dans les cellules, notamment les lipides, les protéines et l'ADN [116]. Cette oxydation provoque des dommages sur tout l'organisme incluant l'obésité, diabète, athérosclérose, vieillissement, cancer, cataracte, sclérose latérale amyotrophique, syndrome de détresse respiratoire aigu, œdème pulmonaire, Alzheimer, les rhumatismes et les maladies cardiovasculaires (Figure III.4). La plupart des maladies induites par le stress oxydant

apparaissent avec l'âge car le vieillissement diminue les défenses antioxydantes et augmente la production mitochondriale de radicaux [117].



**Figure III.4 :** Certaines pathologies résultant du stress oxydatif

### III.1.2. Antioxydants et système de défense

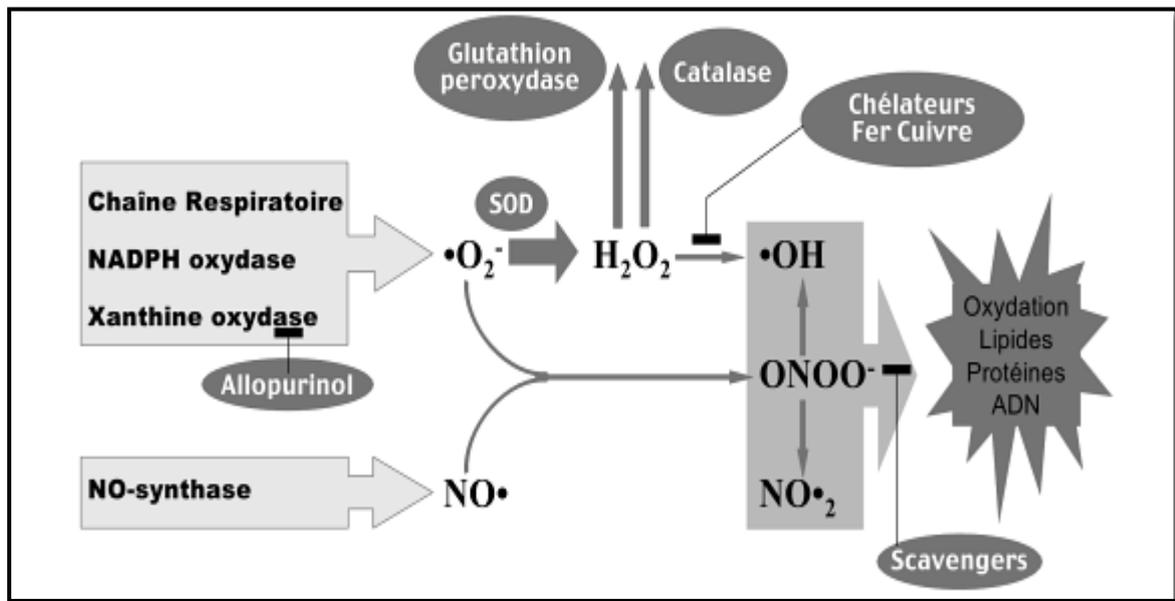
Les antioxydants peuvent être définis comme toute substance qui, présente à faible concentration par rapport au substrat oxydable, est capable de ralentir ou d'inhiber l'oxydation de ce substrat. Cette définition fonctionnelle s'applique à un grand nombre de substances, comprenant des enzymes aux propriétés catalytiques spécifiques, mais aussi de petites molécules hydro- ou liposolubles. Cette grande variété physico-chimique autorise la présence d'antioxydants dans tous les compartiments de l'organisme, qu'ils soient intracellulaires, membranaires ou extracellulaires [118].

#### III.1.2.1. Classification des antioxydants

La classification de tous les antioxydants connus est difficile, ils sont classés généralement par leur mécanisme d'action ou par leur nature chimique. On distingue trois grandes classes : Les antioxydants enzymatiques, non enzymatiques et les antioxydants de synthèse [119].

### III.1.2.1.1. Antioxydants enzymatiques

Les organismes développent des systèmes d'action antioxydant, pour faire face aux ERO (Figure III.5), qui visent à éliminer les espèces réactives de l'oxygène et les catalyseurs de leur formation, à induire la synthèse des antioxydants et à augmenter l'activité des systèmes de réparation et d'élimination des molécules endommagées [119].



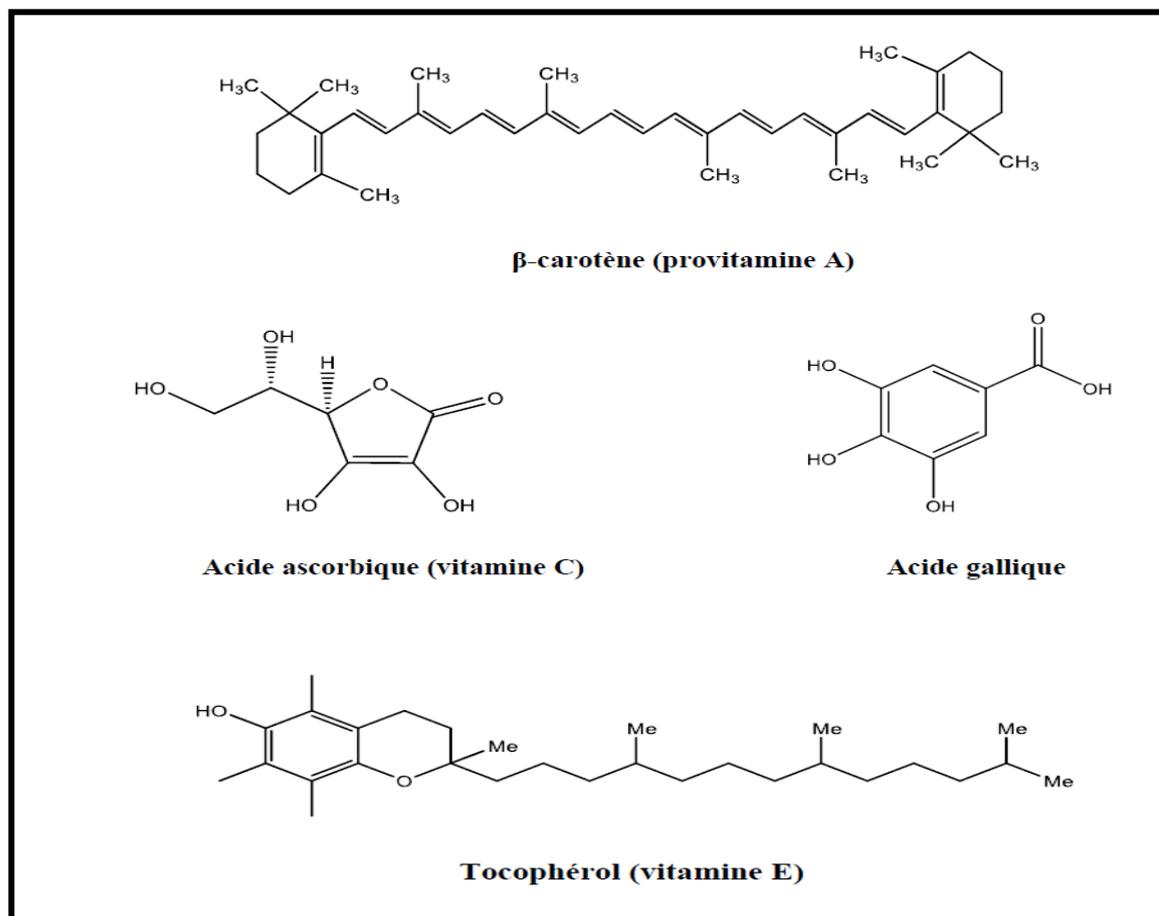
**Figure III.5 :** Action des antioxydants au cours du métabolisme des dérivés d'ERO

Les principaux systèmes enzymatiques antioxydants les plus efficaces chez les mammifères ainsi que chez les plantes sont le superoxyde dismutase (SOD), la catalase et le glutathion peroxydase (GP) [120].

### III.1.2.1.2. Antioxydants non enzymatiques

Ce sont des antioxydants naturels capables de prévenir les dommages oxydatifs. Ils peuvent se comporter comme des piègeurs des radicaux libres. Ce type d'antioxydants possède un avantage considérable par rapport aux antioxydants enzymatiques. Du fait de leur petite taille, ils peuvent en effet pénétrer facilement au cœur des cellules et se localiser à proximité des cibles biologiques. Ce type d'antioxydants regroupe un grand nombre de substances hydrophiles ou lipophiles et ils sont en partie produits par l'organisme au cours de processus biosynthétiques [121].

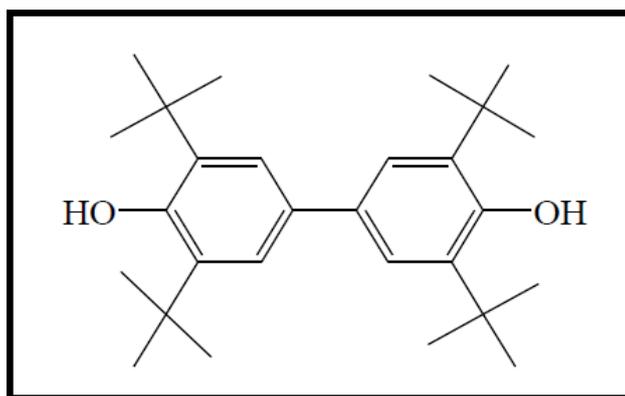
Les antioxydants naturels de faible poids moléculaire les plus connus et les plus importants comprennent majoritairement l'acide ascorbique (vitamine C) et le tocophérol (vitamine E), les caroténoïdes ( $\beta$ -carotène (provitamine A)) et des composés phénoliques (acide gallique) (Figure III.6) [121].



**Figure III.6 :** Structure des antioxydants naturels les plus connus.

### III.1.2.1.3. Antioxydants de synthèse

Il existe de nombreux antioxydants synthétiques dont les squelettes sont souvent dérivés des antioxydants naturels [122]. Ce type des antioxydants doit respecter les conditions suivantes : Ils ne doivent pas être toxiques, mais ils doivent être hautement actifs à des faibles concentrations (0.01-0.02%) et présents à la surface ou dans la phase grasse de l'aliment [123]. A titre d'exemple, on peut citer la 3,3',5, 5'-Tetra-t-butyl-biphenyl-4,4'-diol (Figure III.7), antioxydant de synthèse de type polyphénol, responsable au effet protecteur des cellules neuronales [124].



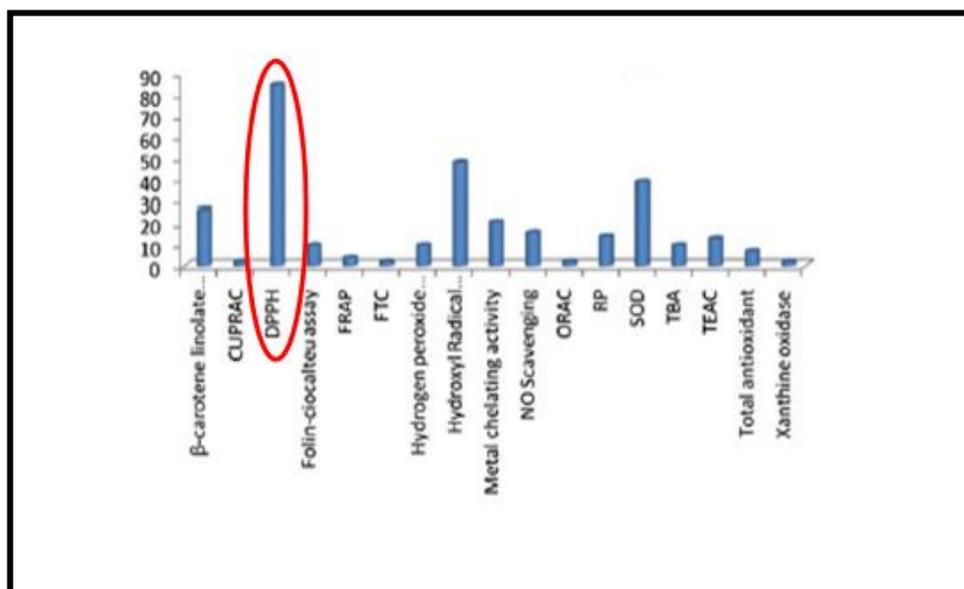
**Figure III.7 :** Structure chimique de la 3,3',5,5'-tetra-*t*-butyl-biphenyl-4,4'-diol

### III.1.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydant *in vitro*

Ces dernières années, plusieurs méthodes de la détermination de l'activité antioxydant ont été proposées. La majorité de ces tests sont basés sur la mesure de la capacité relative des antioxydants à piéger les radicaux en comparant avec celle d'un antioxydant standard [125]. Ces méthodes se basent sur des principes différents [126] :

- Piégeage des radicaux peroxydes : ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) et TRAP (Total Radical-trapping Antioxidant Power)
- Pouvoir de réduction du métal : FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) et CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Power)
- Piégeage des radicaux organiques : ABTS (2,2-Azino-bis(3-ethylbenz-thiazoline-6-sulfonic acid) et DPPH (2,2- Diphenyl-1-picrylhydrazyl),
- Quantification des produits formés durant la peroxydation lipidique : TRAPS (Thiobarbituric Acid Reactive Substances).

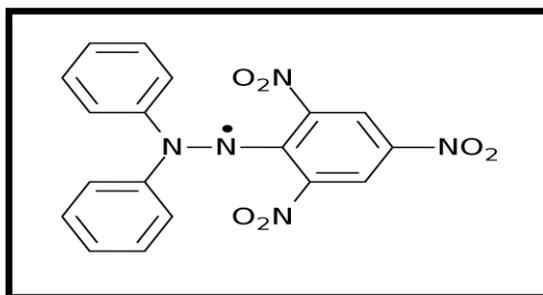
Une étude récente réalisée par Alam et ses collaborateurs, révèle que la méthode du piégeage des radicaux DPPH• est le test le plus souvent adopté pour l'estimation *in vitro* du pouvoir antioxydant d'un échantillon (Figure III.8) [127].



**Figure III.8 :** Fréquence d'utilisation des méthodes d'évaluation *in vitro* de l'activité antioxydante

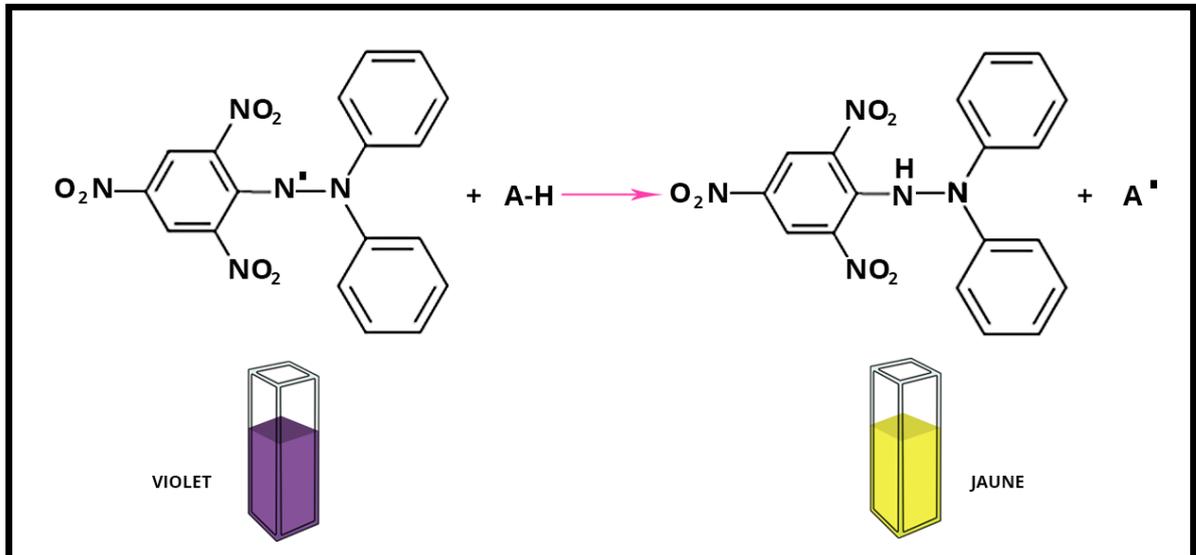
### III.1.3.1. Test de réduction du radical stable DPPH•

Le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle ( $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyle) fut l'un des premiers radicaux libres utilisés pour étudier la relation structure-activité antioxydante des composés phénoliques [128]. Il possède un électron non apparié typiquement représenté sur l'atome d'azote adjacent au noyau picryle mais fortement délocalisé (Figure III.9). Ce qui explique l'existence du DPPH• dans sa forme monomère relativement stable à température ordinaire. La délocalisation provoque aussi la couleur violette bien caractéristique de la solution de DPPH• [129].



**Figure III.9 :** 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle ( $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyle) DPPH•

La décoloration de ce radical suite à une réaction avec un antioxydant, composé donneur d'atomes H (Figure III.10), peut être suivie par la mesure de l'absorbance à 515-520 nm [130, 131].



**Figure III.10** : Réduction du radical DPPH•

Dans cette méthode, l'efficacité antioxydante est mesurée à la température ambiante, en éliminant, ainsi, le risque de la dégradation thermique des molécules testées. Cependant, le mécanisme réactionnel entre le DPPH• et un antioxydant dépend de la conformation structurale de l'antioxydant. Le test est largement utilisé au niveau de l'évolution des extraits naturels très riches en composés phénoliques [132, 133].



*CHAPITRE IV : Matériels et  
méthodes*

### IV.1. Préparation du matériel végétal

Dans ce travail, nous avons choisi seulement les gousses mûres (pulpes et graines) du caroubier (*Ceratonia siliqua*), récoltées en octobre 2018 dans la région d'Elkhroub (wilaya de Constantine).

Les gousses ont été séparées de leur graines manuellement (Figure IV.1) et laisser séchés à l'ombre et conservés à l'abri de l'humidité afin de déterminer leur teneur en eau et ensuite les broyer pour des analyses ultérieures .



**Figure IV.1 :** Gousses et graines de la caroube

### IV.2. Caractéristiques morphologiques

Dix gousses de caroube ont été choisies au hasard pour mesurer les différents paramètres (Figure IV.2) : longueur, largeur, masse, volume, densité spécifique et l'indice de taille (longueur/largeur), ainsi que le nombre de graines/gousse et poids de chaque graine



**Figure IV.2 :** Echantillons de gousses choisis pour l'étude morphologique

### IV.2.1. Longueurs, largeurs et indice de taille

La longueur de chaque gousse a été déterminée en cm à l'aide d'un fil. Ce dernier est ensuite mesuré par une règle graduée. Tandis que, la largeur en cm de ces gousses (les deux bouts ainsi que et le centre) a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse. Trois mesures ont été effectuées dont la moyenne est considérée comme étant la largeur. L'indice de taille est le rapport de la longueur sur la largeur.

### IV.2.2. Volumes

Le volume a été estimé en  $\text{cm}^3$  (ml) en plongeant la gousse irrégulière de caroube dans un volume connu d'eau à l'intérieur d'une éprouvette graduée. Le volume est donc la quantité d'eau déplacée.

### IV.2.3. Densité spécifique

La densité ou poids spécifique est le rapport entre la densité de la gousse de la caroube et celle de l'eau.

## IV.3. Etudes chimiques

### IV.3.1. Détermination de la matière sèche

➤ **Principe** (Audigie et al., 1980)

On procède à une dessiccation de l'échantillon à analyser dans une étuve isotherme aux températures de  $100^{\circ}\text{C}$  à  $105^{\circ}\text{C}$ , sous la pression atmosphérique jusqu'à l'obtention d'une masse pratiquement constante.

La teneur en eau est égale à la perte de masse subie dans les conditions de mesures

➤ **Mode opératoire**

- ◆ Peser 2g (**P**) de l'échantillon frais (gousses et graines) en utilisant des creusets bien séchés.
- ◆ Mettre les échantillons dans une étuve réglée à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures afin d'obtenir un poids constant.



**Figure IV.3 :** Dessiccation des échantillons

### ➤ Expression des résultats

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

$$\text{Teneur en eau (\%)} = (P - P_1) / M \cdot 100$$

**P** : La masse initiale en g (l'échantillon frais + creuset) avant séchage.

**P<sub>1</sub>** : La masse finale en g (l'échantillon frais + creuset) après séchage.

**M** : La masse de la prise d'essai.

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

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

## IV.3.2. Détermination quantitative des métabolites primaires

### IV.3.2.1. Détermination de la teneur en matière grasse

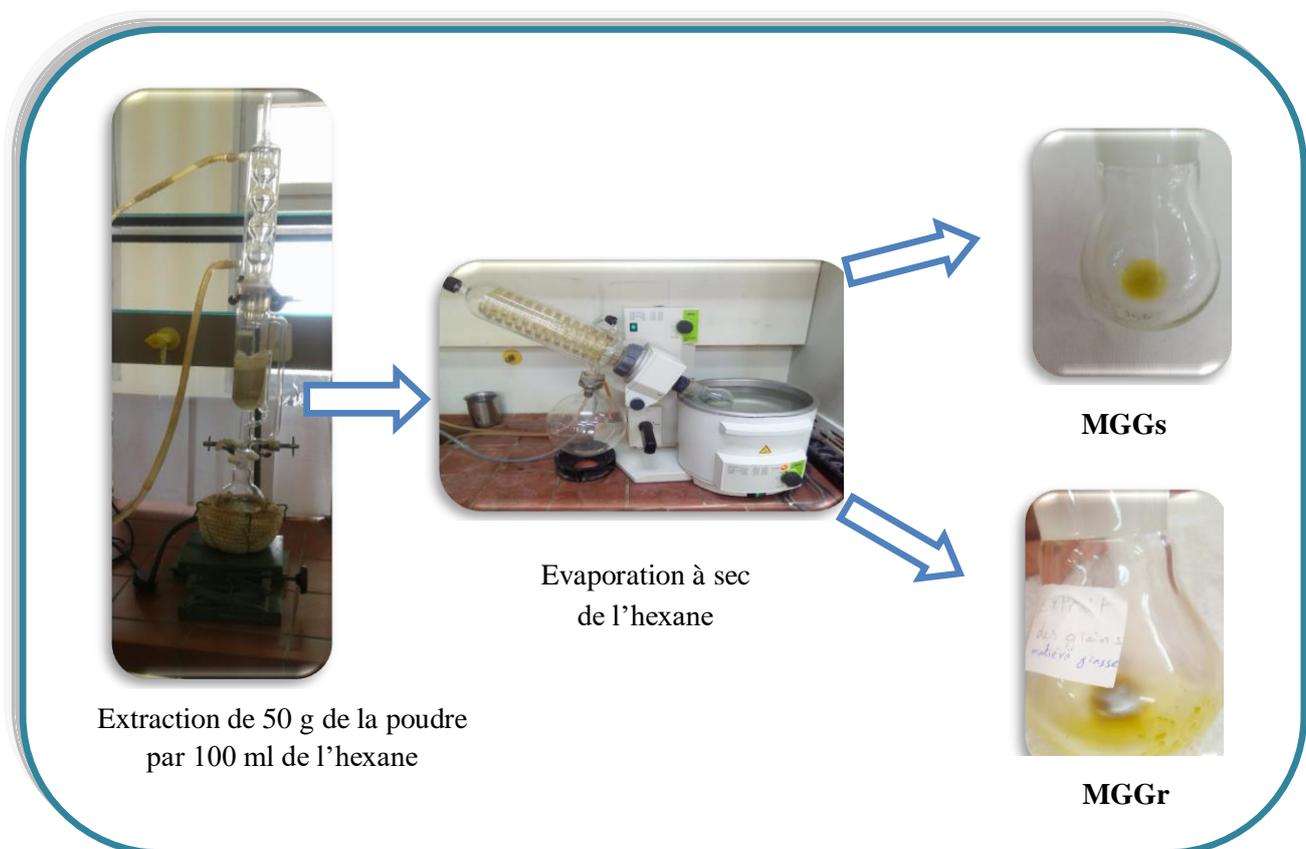
#### ➤ Principe (ISO 659, 1998)

Pour la détermination du taux de la matière grasse, il faut d'abord procéder à une extraction par un solvant organique apolaire comme l'hexane, en utilisant un extracteur Soxhlet.

A la fin de l'extraction, on peut admettre que toute la matière grasse est transférée dans le solvant.

#### ➤ Mode opératoire

Les différentes étapes suivies pour extraire la matière grasse des gousses (MGGs) et graines (MGGr) de la caroube sont résumées ci-après (Figure IV.4)



**Figure IV.4 :** Différentes étapes suivies pour l'obtention de MGGs et MGGr

#### ➤ Expression des résultats

Le taux de la matière grasse est calculé par la formule suivante :

$$\text{MG (\%)} = \frac{(P_1 - P_2)}{\text{ME}} \times 100$$

Dont :

$P_2$  : poids du ballon vide.

$P_1$  : poids du ballon après évaporation.

$M_E$  : masse de la prise d'essai.

$MG$  : taux de la matière grasse.

### IV.3.2.1.1. Caractérisation physico-chimique de MG

#### A. Indices chimiques

##### A.1. Indice de saponification

L'indice de saponification est le nombre de milligrammes de potasses nécessaires à la saponification de 1 g de la matière grasse.

##### ➤ Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, introduire avec précision 0.3 g MG puis ajouter 7.5 ml de KOH alcoolique (0.5 N). Chauffer le mélange réactionnel pendant 3 heures, puis laisser refroidir. Ensuite titrer le mélange avec une solution aqueuse de l'acide chlorhydrique (0.5 N) en présence de qgtes de Phénolphtaléine jusqu'à la disparition de la couleur rose (Figure IV.5).



**Figure IV.5** : Différentes étapes suivies pour déterminer l'indice de saponification des graines ( $I_{SGr}$ ).

➤ **Méthode de calcul**

$$I_s = \frac{V_1 \times N \times 56.1}{m}$$

**V<sub>1</sub>** : Volume de l'acide chlorhydrique (HCl) trouvé.

**N** : Normalité de l'acide chlorhydrique (HCl).

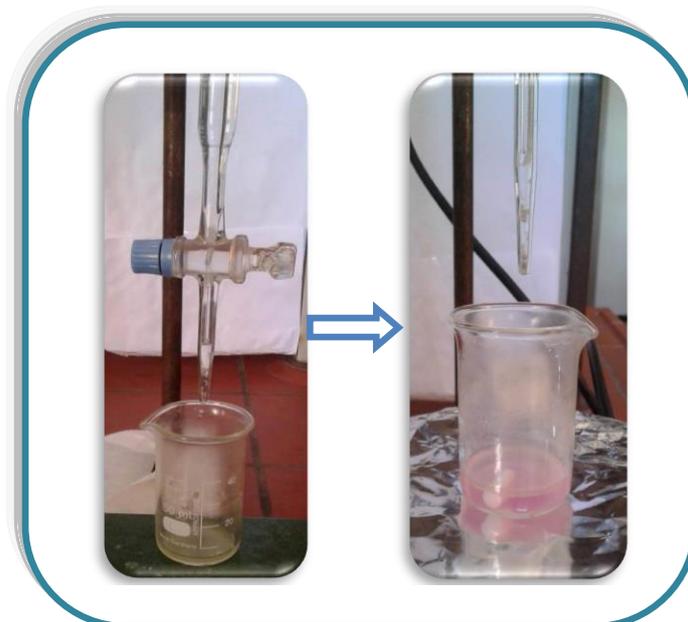
**m** : Masse de MG.

## A.2. Indice d'acide

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 g de corps gras.

➤ **Mode opératoire**

Dans un bécher de 50 ml, introduire 0.3 g MG et 6 ml de diéthylother puis ajouter 2 gouttes de Phénolphtaléine. Titrer le mélange précédant avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (KOH, 0.05 N) jusqu'à l'apparition de la couleur rose (Figure IV.6).



**Figure IV.6** : détermination de l'indice d'acide des gousses ( $I_{AGs}$ ) et des graines ( $I_{AGr}$ )

➤ **Méthode de calcul :**

$$I_A = \frac{V \times N \times 56.1}{m}$$

**V** : Volume d'hydroxyde de potassium alcoolique trouvé.

**N** : Normalité d'hydroxyde de potassium (0.05 N).

**m** : Masse de l'huile.

## B. Constante physique

### B.1. Indice de réfraction

L'indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et sa vitesse dans le milieu à étudier.

➤ **Mode opératoire**

Avec un petit morceau de coton mouillé par le solvant organique (acétone), rincer le prisme de réfractomètre (Figure IV.7), puis régler l'appareil en utilisant une goutte d'eau distillé pour assurer la lecture. La valeur de l'indice est lue à l'aide d'une lentille d'observation.



**Figure IV.7 :** Réfractomètre utilisé pour déterminer  $n_D$

➤ **Méthode de calcul**

Généralement, l'indice de réfraction est déterminé à 20°C.

$$\eta_{D^{20}} = \eta_{D^{\theta}} + (\theta - 20) \times 0.0035$$

Température de mesure,  $\theta = 27^{\circ}\text{C}$ .

$\eta_{D^{27}}$  (gousses) = 1.4805

$\eta_{D^{27}}$  (graines) = 1.4848

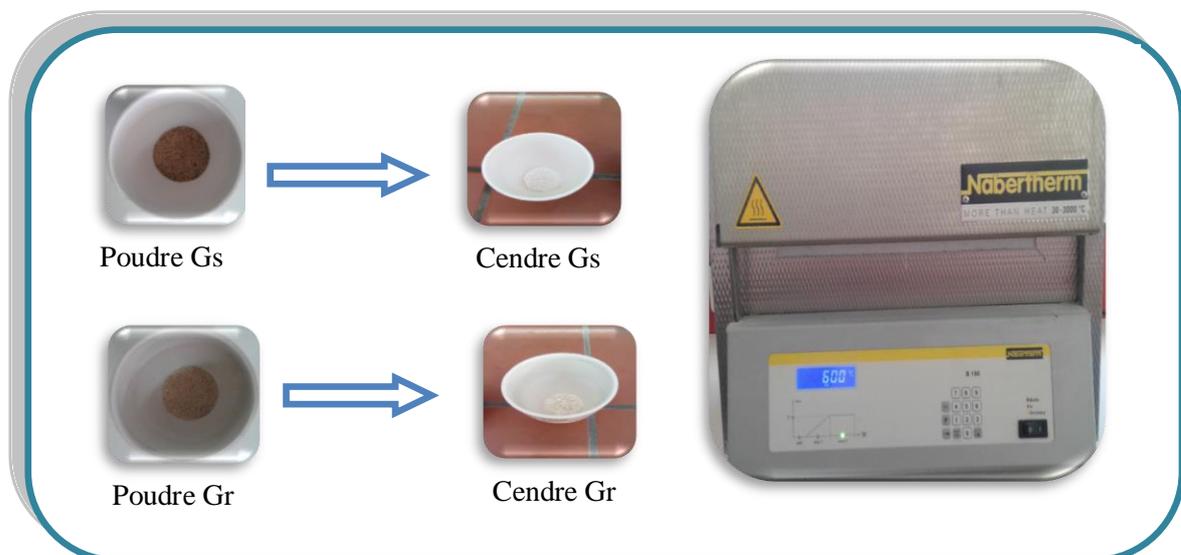
### III.3.2.2. Détermination de la teneur en cendres (matière minérale) :

#### ➤ Principe (Audigie et Dupont, 1982)

La détermination de la teneur en cendres est basé sur la destruction de toute matière organique sous l'effet de température élevée  $600^{\circ}\text{C}$ . L'opération ne sera terminée que lorsque la couleur des résidus deviendra blanche grisâtre, qui se transformera en une couleur blanche après refroidissement.

#### ➤ Mode opératoire

- ◆ Tout d'abord, les creusets en porcelaine vide sont pesés (poids A).
- ◆ Peser 2g de l'échantillon broyé dans les creusets et les introduit dans un four à moufle (Figure IV.8) à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures jusqu'à ce que le contenu des creusets prenne une couleur blanc grisâtre qui blanchit après refroidissement dans un dessiccateur.
- ◆ Enfin, peser les creusets avec les cendres (poids B).



**Figure IV.8 :** Incinération des poudres Gs et Gr

➤ **Expression des résultats**

Les résultats sont exprimés selon la formule suivante :

$$Tc (\%) = \frac{B - A}{M} \times 100$$

Dont :

**Tc** : teneur en cendres (%).

**A** : poids du creuset vide (g).

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

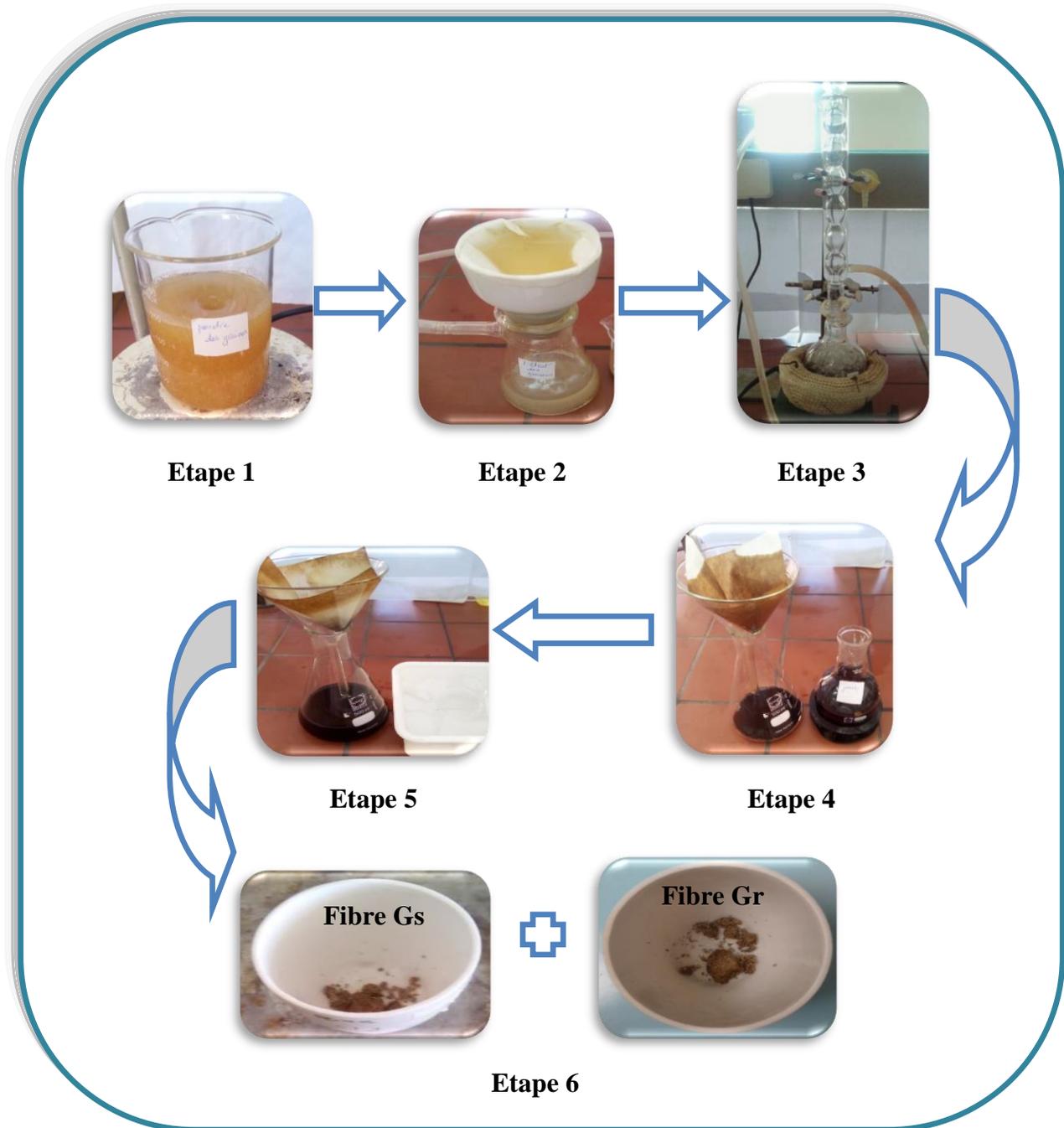
**M** : masse de l'échantillon (g).

### IV.3.2.3. Détermination de la teneur en fibres brutes

➤ **Mode opératoire** (De Pádua et al, 2004)

- ◆ Dans un erlenmeyer, introduire 4g de poudre de caroube (Gs/Gr) et 200 ml de HCl (5%), puis agiter pendant 30 min. **Etape 1**
- ◆ Filtrer et laver avec de l'eau distillée chaude trois fois (40 ml). **Etape 2**
- ◆ Digérer le résidu obtenu en utilisant 200 ml de NaOH (5%) sous reflux pendant 30 min. **Etape 3**
- ◆ Procéder à un autre lavage avec 40 ml d'eau distillée chaude (3 fois) et ensuite trois fois avec de l'eau distillée froide jusqu'à pH neutre. **Etape 4**
- ◆ Rincer avec 20 ml d'alcool éthylique (EtOH) et ensuite avec 20 ml d'éther diéthylique. **Etape 5**
- ◆ Sécher les résidus obtenus à 100°C pendant deux heures et la masse résiduelle était considérée comme des fibres. **Etape 6**

Les différentes étapes de cette méthode sont détaillées à la figure IV.9 :



**Figure IV.9 :** Différentes étapes suivies pour l'obtention des fibres (FGs et FGr)

➤ **Expression des résultats**

La teneur des fibres brutes est calculée par la formule présentée ci- dessous :

$$\text{TF (\%)} = \frac{(P_1 - P_2)}{M_E} \times 100$$

Dont :

$P_2$  : poids du creuset vide.

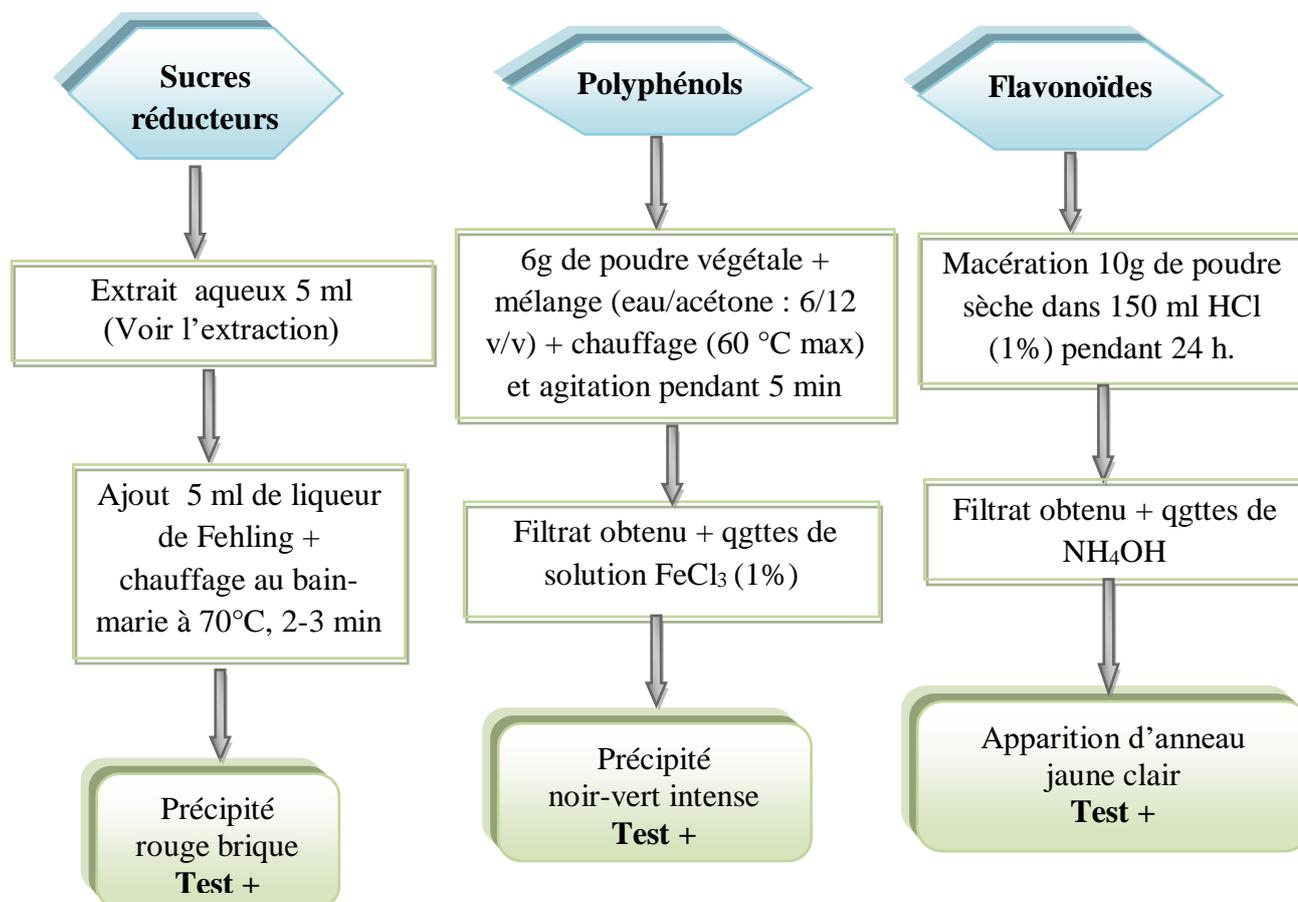
$P_1$  : poids du creuset + échantillon après séchage.

$ME$  : masse de la prise d'essai.

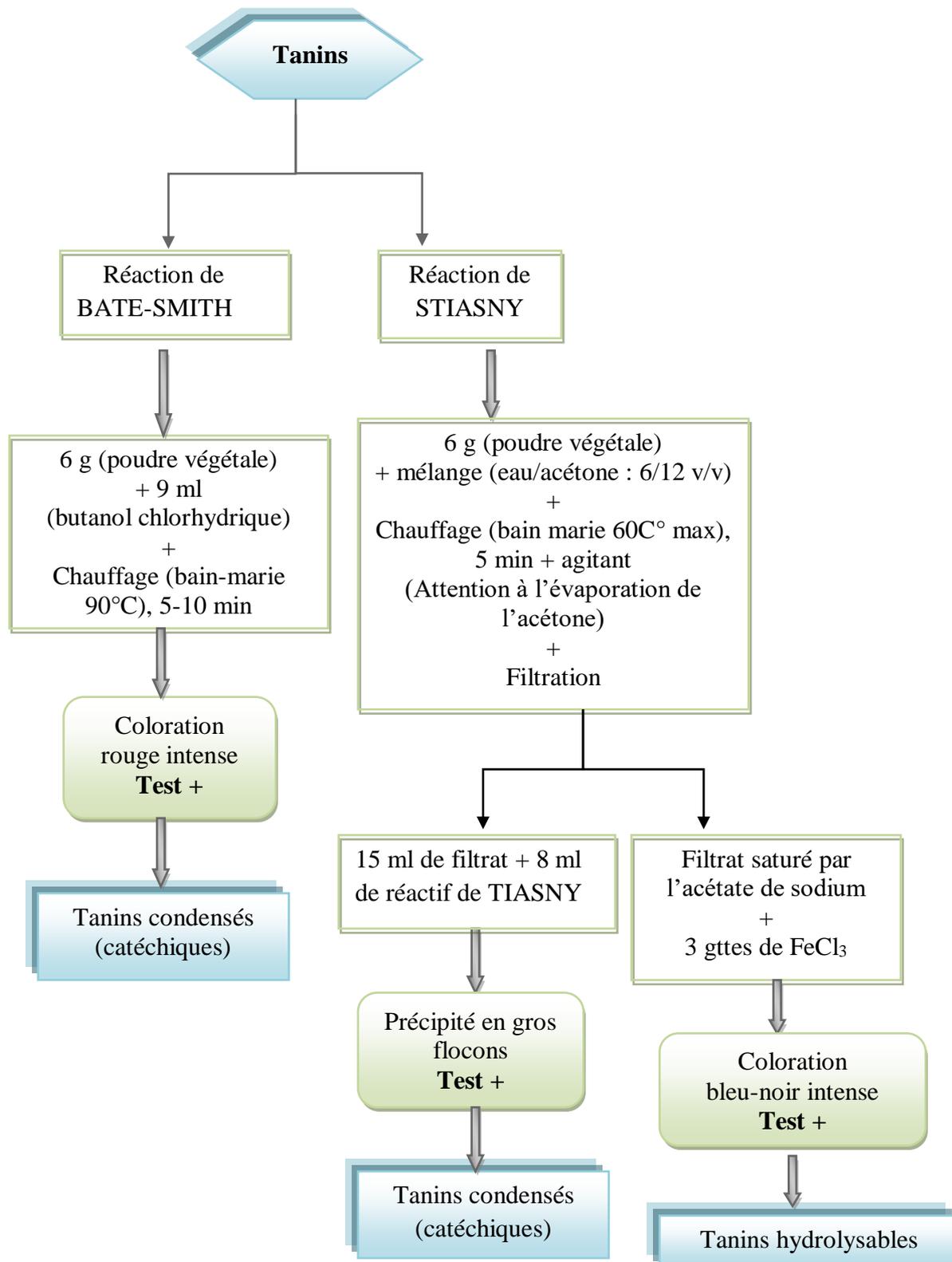
$TF$  : teneur en fibre.

#### IV.4. Screening phytochimique

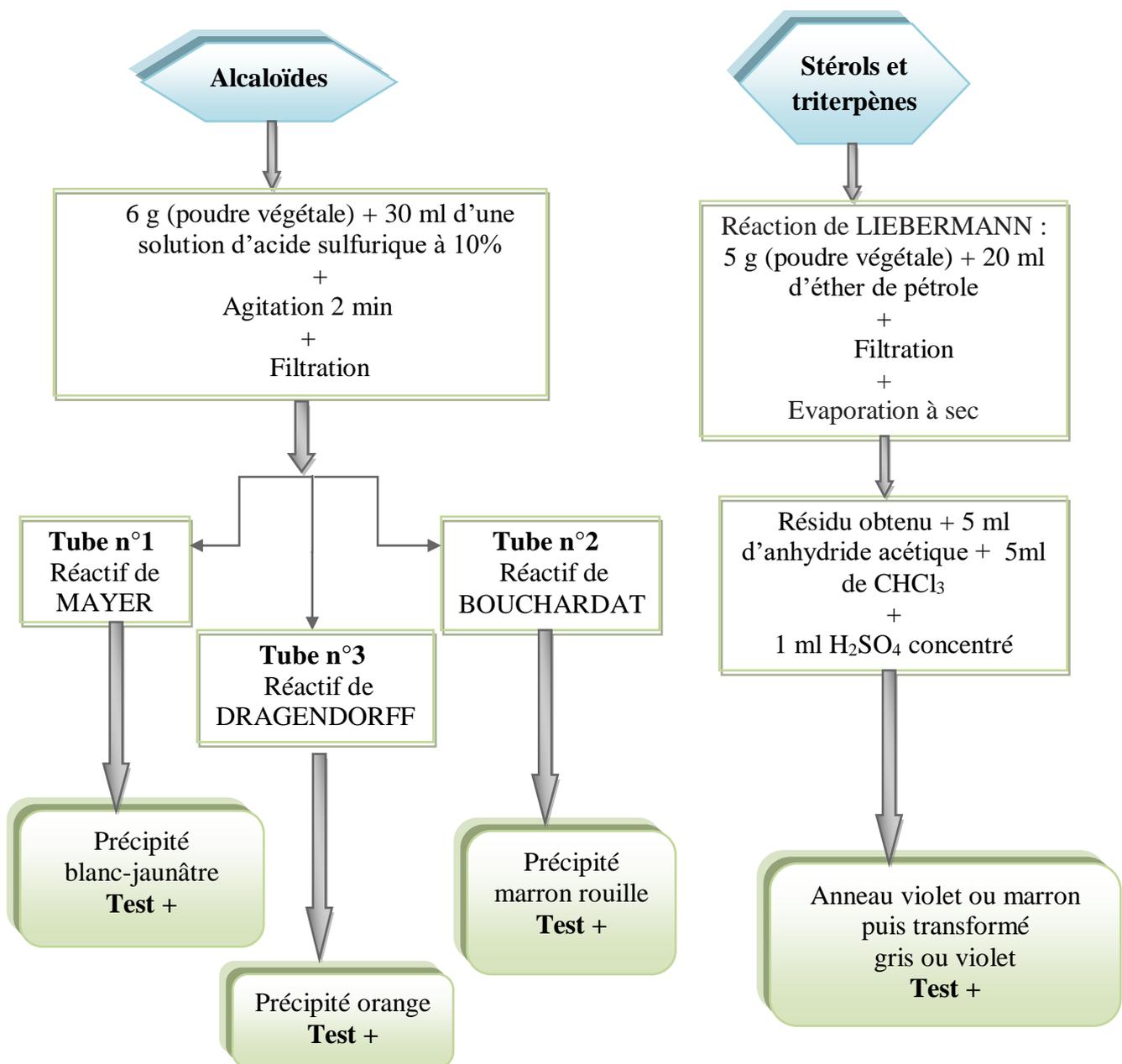
L'étude chimique primaire, de substances naturelles dans la caroube choisie pour ce travail, consiste à effectuer un criblage chimique très important. Il s'agit d'une étude qualitative visant la recherche des principaux groupes chimiques tels que : les alcaloïdes, polyphénols, flavonoïdes, tanins, saponosides, terpènes, sucres réducteurs,.....). Les différentes étapes de tests chimiques réalisés sont représentées ci-après (Figure IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13) :



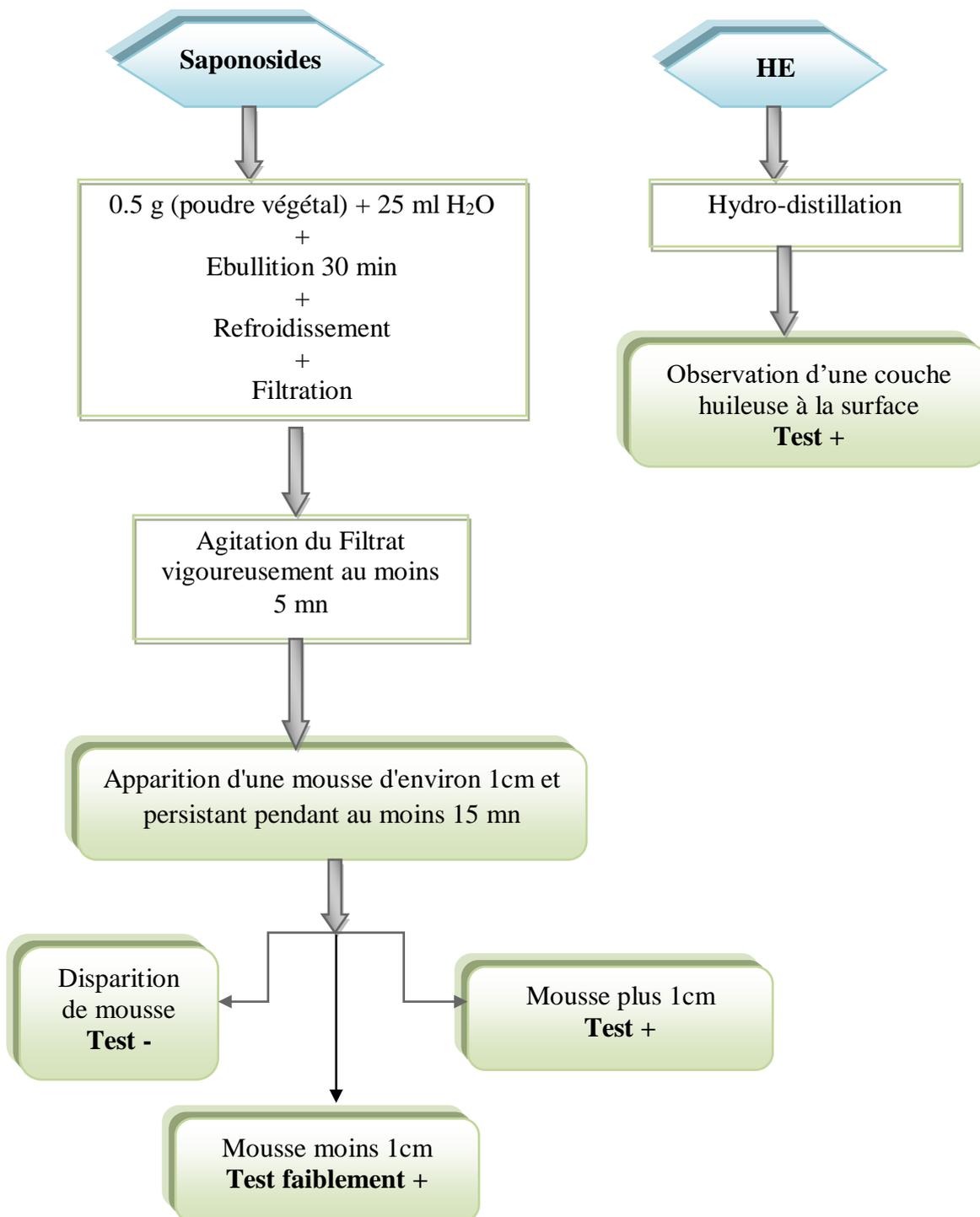
**Figure IV.10** : Recherche des composés polyphénols, flavonoïdes et sucres dans la caroube (Gr et Gs)



**Figure IV.11** : Recherche des tanins condensés et hydrolysables dans la caroube (Gr et Gs)



**Figure IV.12 :** Recherche des alcaloïdes, stérols et triterpènes dans la caroube (Gr et Gs)

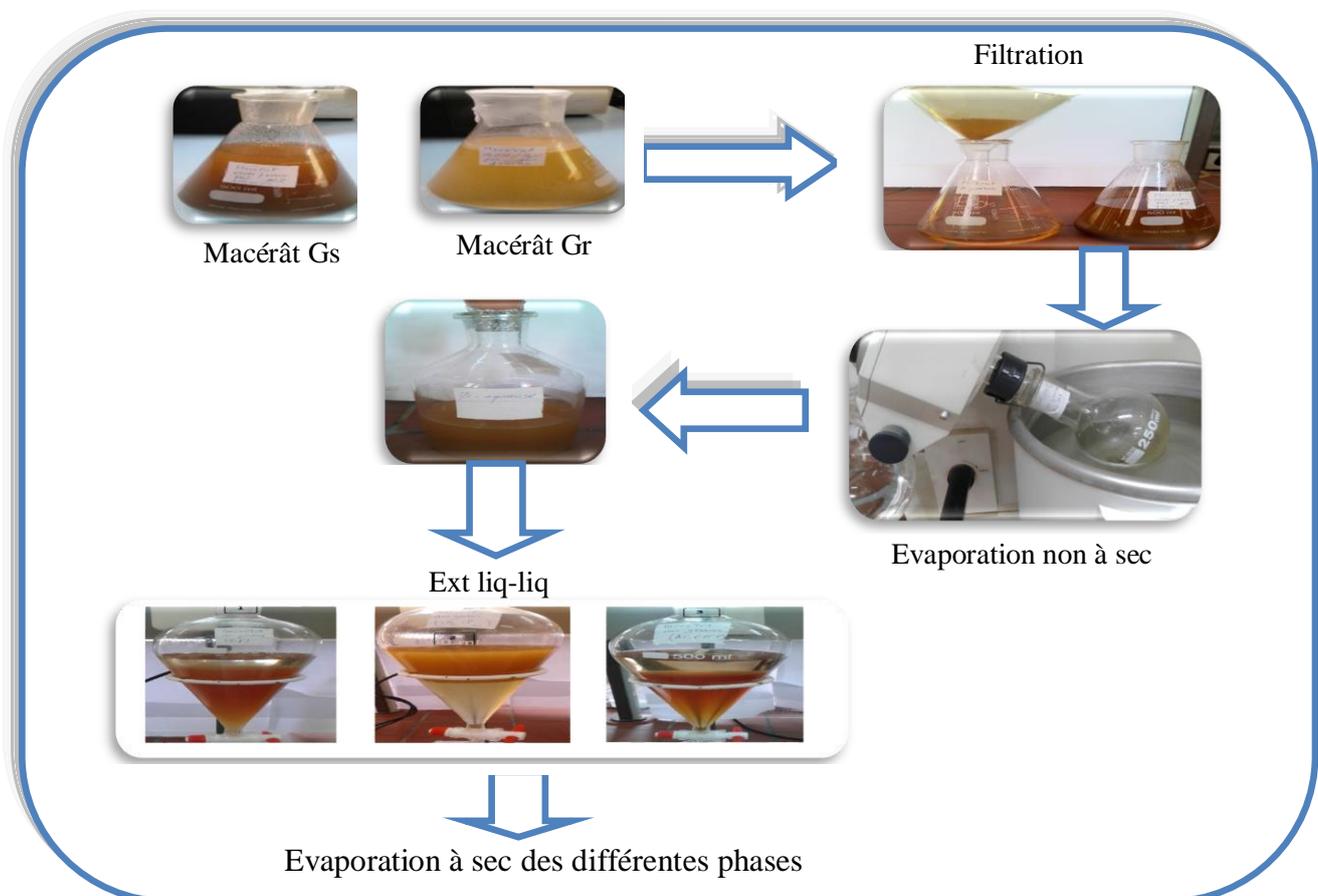


**Figure IV.13** : Recherche des saponosides et l'huile essentielle dans la caroube (Gr et Gs)

### IV.5. Technique d'extraction

Afin d'extraire les différents métabolites secondaires contenant dans les graines et les gousses de la caroube, notamment les composés phénoliques, et les sucres, nous avons choisi une méthode d'extraction solide-liquide (Figure IV.14). Cette méthode consiste à laisser séjourner la poudre du matériel végétale en contact prolongé avec un solvant à savoir : mélange (EtOH/H<sub>2</sub>O : 70/30) et (MeOH/H<sub>2</sub>O: 80/20), pour obtenir les différents extraits à partir de 50 g de la poudre sèche des gousses et graines de la caroube respectivement. Cette opération dure 48 h et est répétée deux fois avec renouvellement du solvant.

Après filtration des macérats, les filtrats obtenus soumis à une évaporation non à sec (évaporation de la phase alcoolique seulement) à l'aide d'un évaporateur rotatif. Ensuite, la phase aqueuse obtenue subit à une série d'extraction liquide-liquide en utilisant des solvants non miscibles à l'eau et de polarité croissante : Ether de pétrole, dichlorométhane, et acétate d'éthyle. Les différentes phases, récupérées lors de la décantation, sont évaporé afin d'obtenir les extraits sec: EP (g), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (g), AcOEt (g) et aqueux (g).



**Figure IV.14 :** Techniques d'extraction

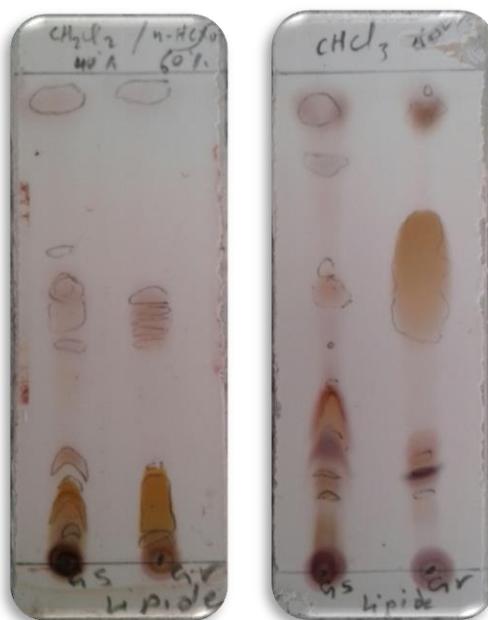
## IV.6. Technique de séparation

Pour connaître la composition des différents extraits obtenus (Hexane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , AcOEt et aqueux), nous avons utilisé la méthode de chromatographie sur couche mince CCM. On utilise pour cela des plaques en aluminium de dimension 6x2.5 cm avec une importante couche d'absorbant ( $\text{SiO}_2$ ). On révèle la plaque sous la lumière UV à la longueur d'onde 254 et 365 nm puis avec une solution acide (25 % acide acétique + 25 % acide sulfurique + 50 % eau distillé) et chauffage.

### IV.6. 1. Analyse par CCM des extraits obtenus

#### ➤ Extrait hexanique (lipides)

Système d'élution	Pourcentage (%)
Dichlorométhane / <i>n</i> -hexane	40/60
Chloroforme	100



**Figure IV.15** : CCM en phase normale des extraits lipidiques (Gs et Gr) de la caroube

➤ Extrait du dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Système d'élution	Pourcentage (%)
Chloroforme / MeOH	97.5/2.5
	85/15



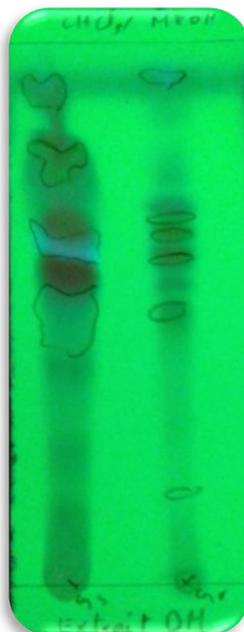
UV :  $\lambda = 366 \text{ nm}$



UV :  $\lambda = 254 \text{ nm}$



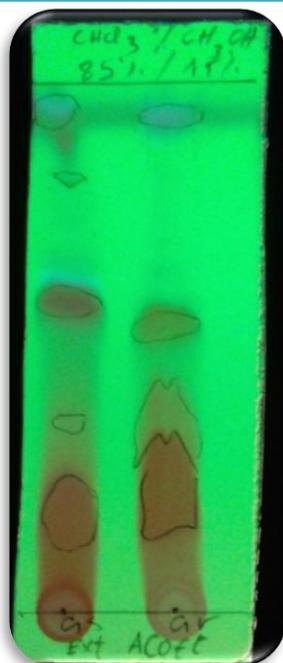
Révélation avec solution acide



**Figure IV.16 :** CCM en phase normale des extraits  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Gs et Gr) de la caroube

➤ Extrait d'acétate d'éthyle (AcOEt)

Système d'élution	Pourcentage (%)
Chloroforme / MeOH	85/15
	70/30



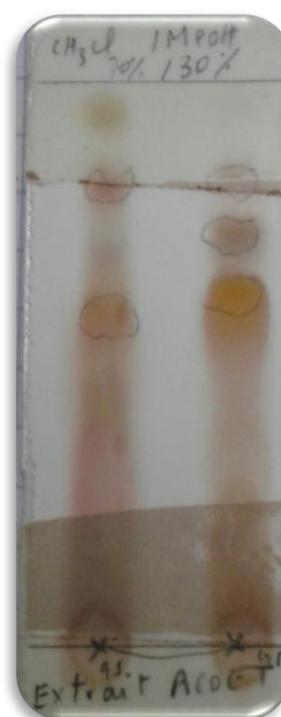
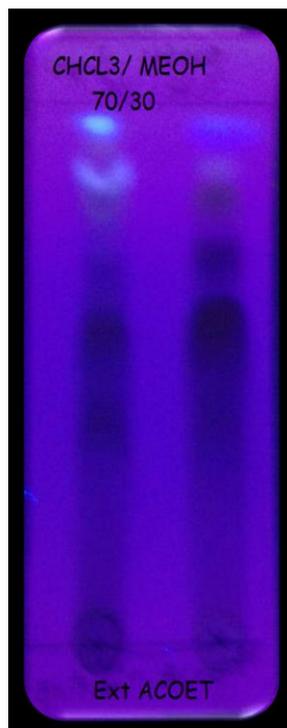
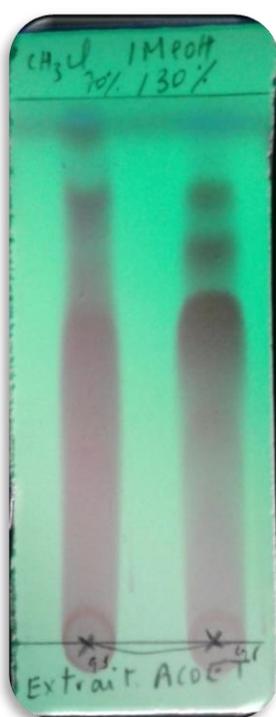
UV :  $\lambda = 254 \text{ nm}$



UV :  $\lambda = 366 \text{ nm}$



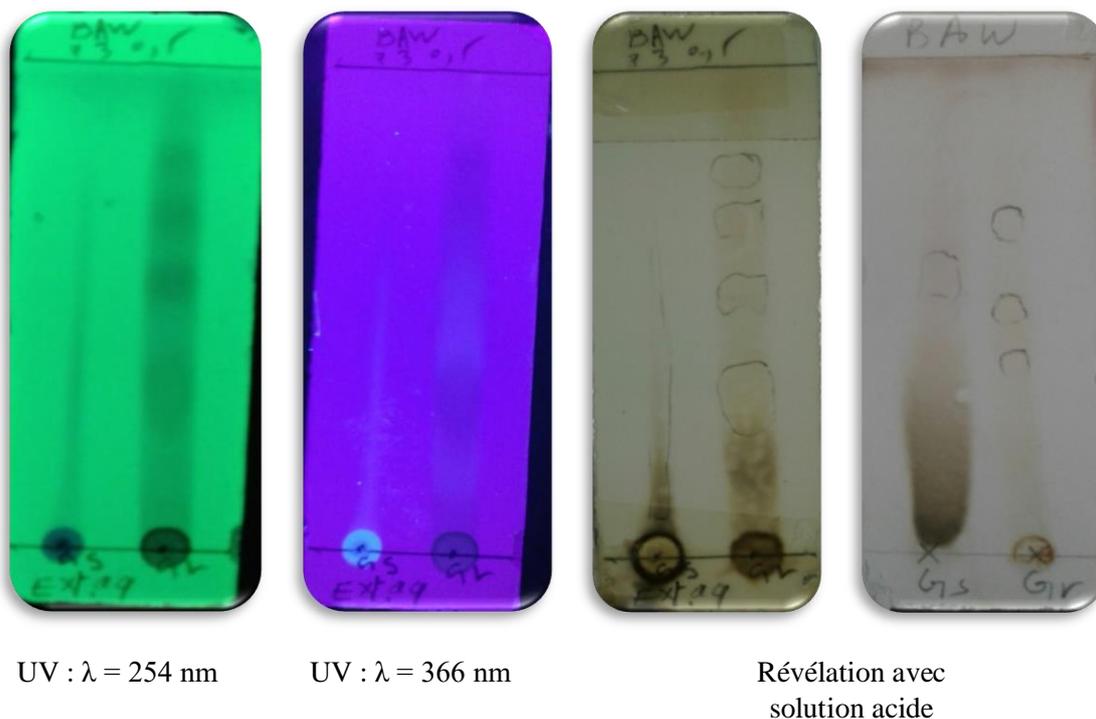
Révélation avec solution acide



**Figure IV.17** : CCM en phase normale des extraits AcOEt (Gs et Gr) de la caroube

➤ **Extrait aqueux (Aq)**

Système d'éluion	Pourcentage (%)
BAW	7/3/0.5



**Figure IV.18** : CCM en phase normale des extraits Aq (Gs et Gr) de la caroube

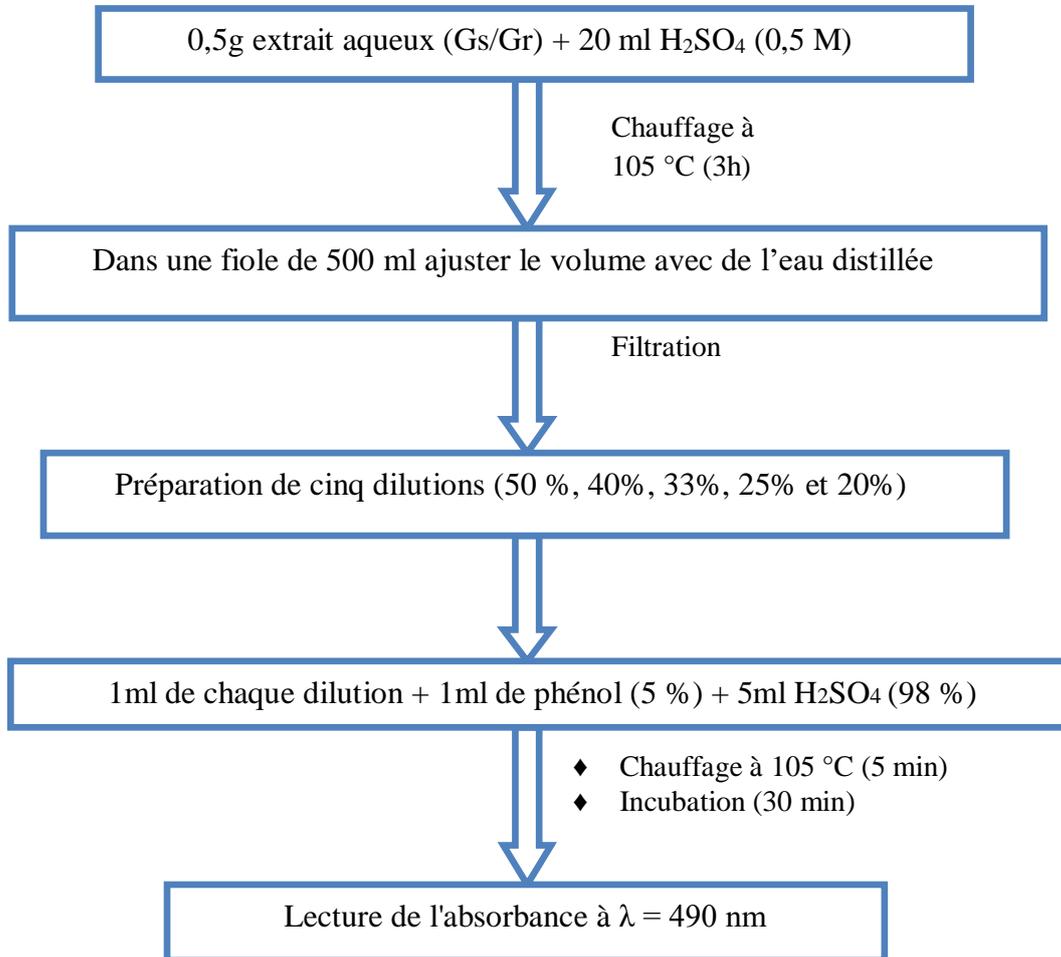
#### IV.7. Dosage des sucres totaux

➤ **Principe** (Dubois et al., 1956)

Le dosage des sucres dans un extrait est basé sur la condensation des produits de déshydratation des oses (hydrolyse acide) avec un chromogène qui est le phénol. Ceci a permis de former des chromophores de couleur jaune-orange, leur apparition est suivie en mesurant l'augmentation de la densité optique à 490 nm.

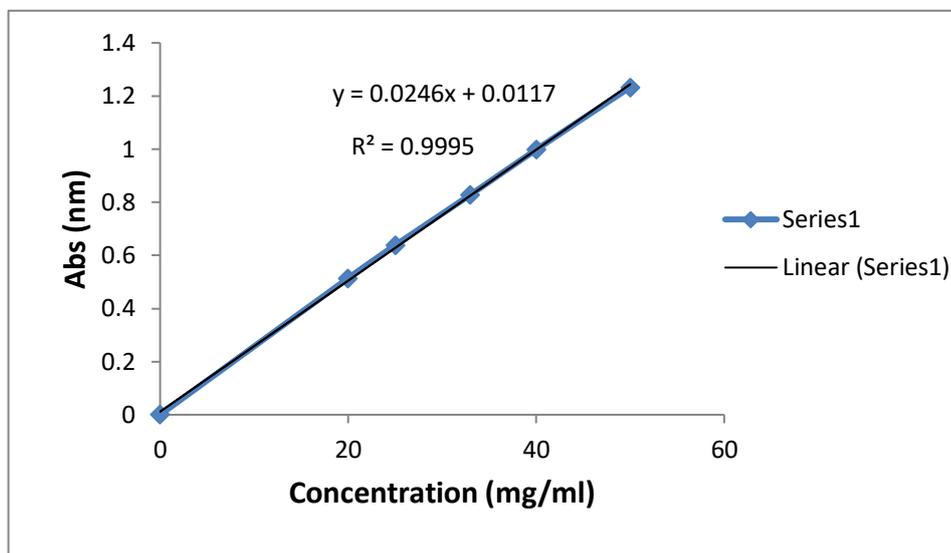
La teneur des sucres est exprimée en mg/ml d'équivalent du glucose à partir d'une courbe d'étalonnage.

## ➤ Protocole



**Figure IV.19** : Echantillons préparés, Après incubation, pour le dosage des sucres totaux

La quantité des monosaccharides, dans les extraits aqueux (Gs et Gr) de la courbe, a été déterminée à partir de la gamme d'étalonnage du glucose (Figure IV.20).



**Figure IV.20** : Droite d'étalonnage du glucose

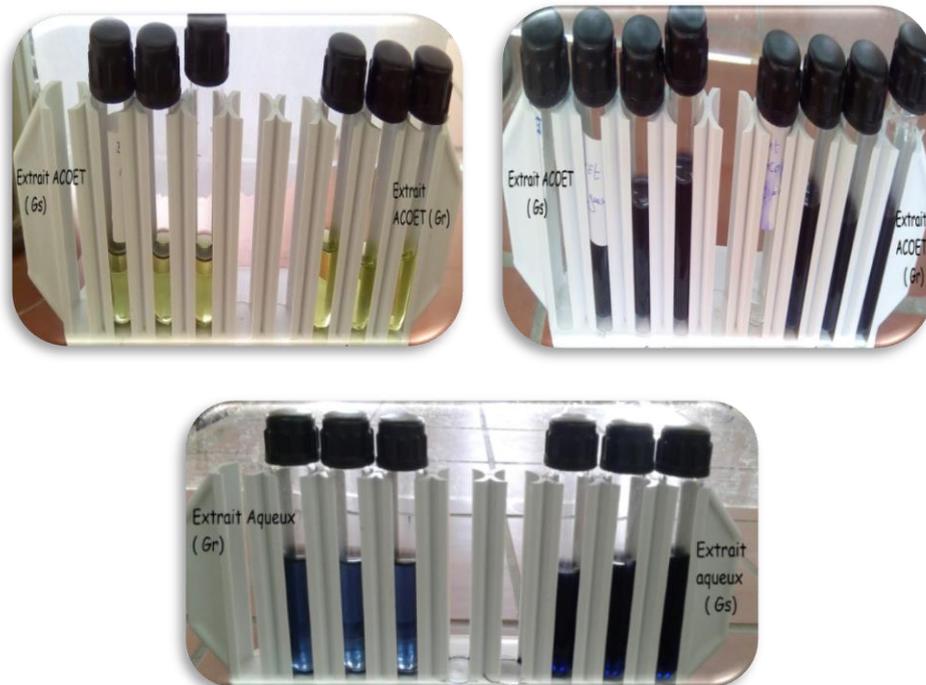
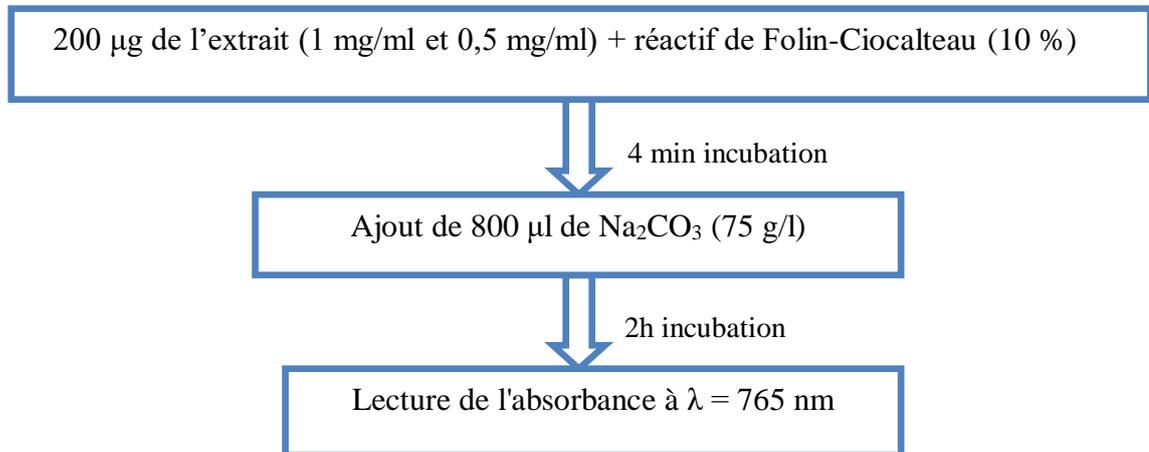
## IV.8. Dosage des polyphénols totaux

➤ **Principe** (Daels-rakotoarison, 1999).

Cette méthode repose sur l'interaction des composés phénoliques avec le réactif de Folin-Ciocalteu, est un acide de couleur jaune constitué d'un mélange de deux acides : acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ).

En milieu alcalin, le réactif de Folin-Ciocalteu, oxyde les phénols en ions phénolates et réduit partiellement ses hétéro-polyacides, d'où la formation d'un complexe de couleur bleu foncée. Cette coloration produite, dont l'absorption maximum est au voisinage de 765 nm, est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans les extraits analysés.

## ➤ Protocole



**Figure IV.21 :** Echantillons, extraits AcOEt et Aq (Gs et Gr) avant et après incubation, pour le dosage des PPT

On réalise une gamme d'étalonnage en milieu aqueux avec un polyphénol témoin, en général l'acide gallique (Figure IV.22). La concentration des PPT sont exprimées en mg d'équivalents d'acide gallique par milligramme d'extrait sec (mg EAG/mg d'extrait).

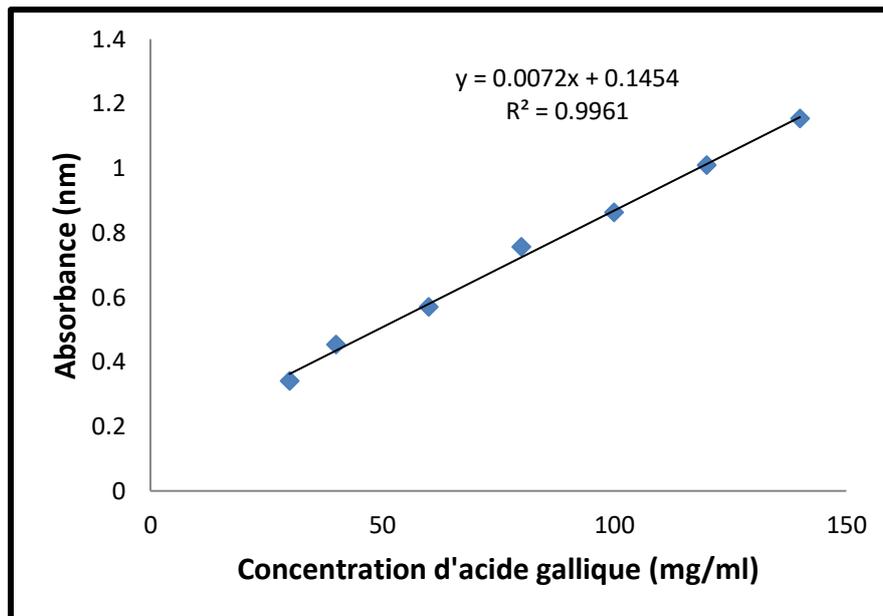


Figure IV.22 : Droite d'étalonnage de l'acide gallique

#### IV.9. Dosage des flavonoïdes totaux

➤ **Principe** (Djeridane et al., 2006)

Le dosage des flavonoïdes dans les extraits est déterminé par la méthode colorimétrique de trichlorure d'aluminium.

➤ **Protocole**

1 ml de l'extrait (1 mg/ml et 0,5 mg/ml) + 1 ml AlCl<sub>3</sub> (2%)

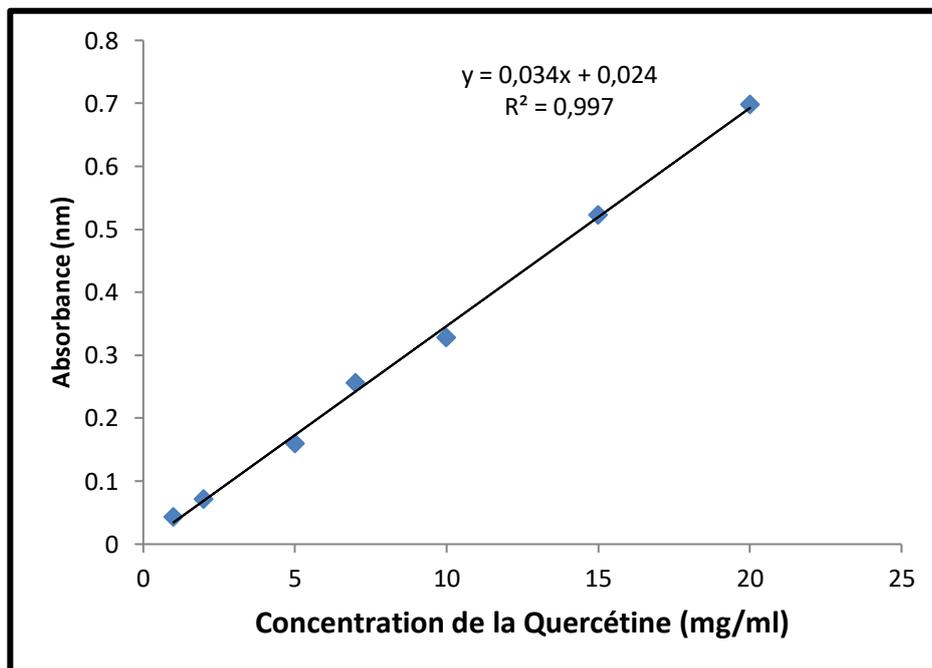
10 min incubation

Lecture de l'absorbance à  $\lambda = 430$  nm



**Figure IV.23 :** Echantillons, extraits AcOEt et Aq (Gs et Gr) après incubation, pour le dosage des FVT

La concentration des flavonoïdes dans les extraits acétate d'éthyle et aqueux des Gs et Gr de la caroube a été calculée à partir de la gamme d'étalonnage de la quercétine (Figure IV.24) et exprimées en mg d'équivalents de la quercétine par gramme d'extrait (mg EC g-1 extrait).



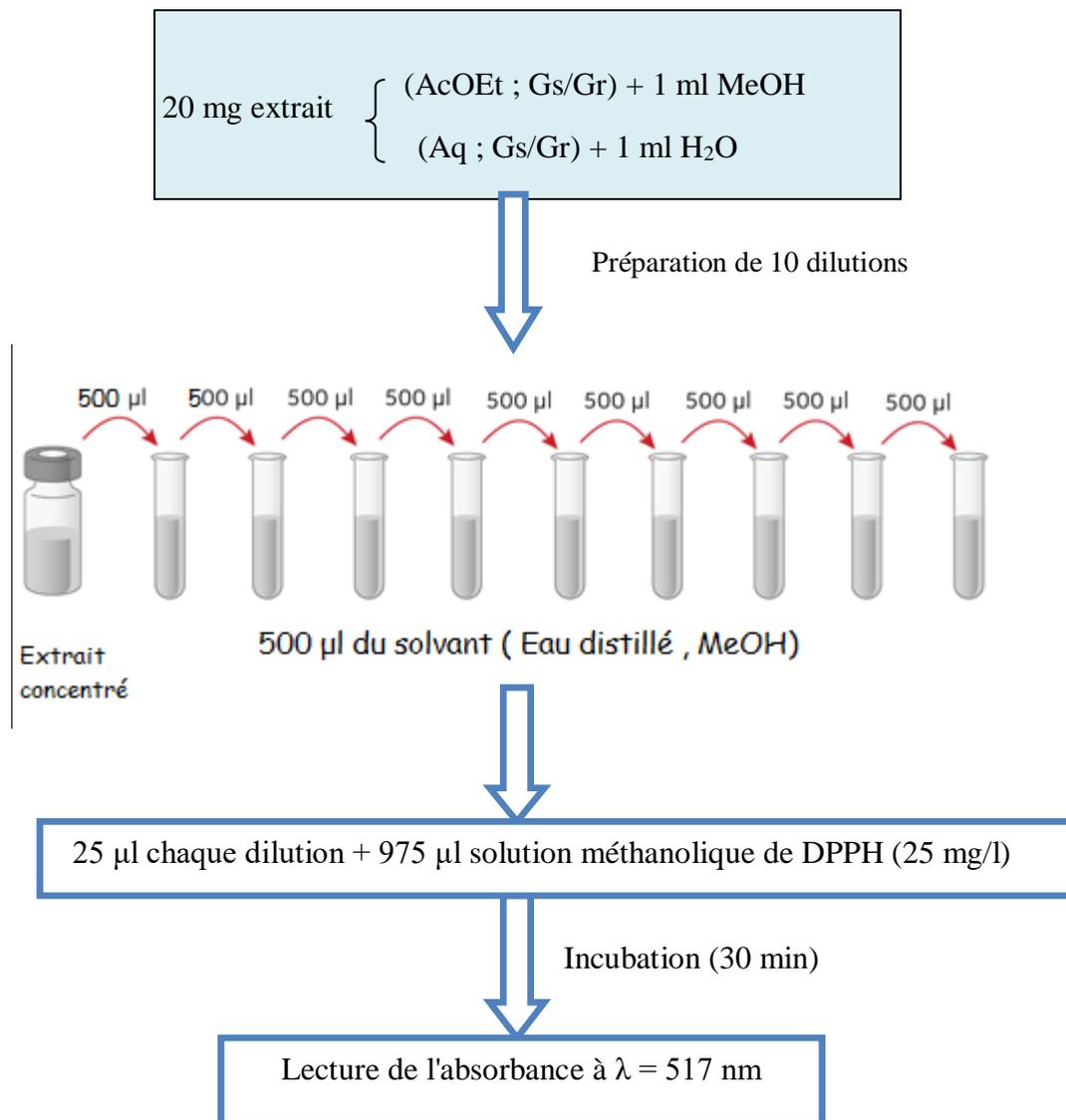
**Figure IV.24 :** Droite d'étalonnage de la quercétine

## IV.10. Evaluation de l'activité antioxydant par la méthode (DPPH)

### ➤ Principe

Le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle), généralement le substrat le plus utilisé pour l'évaluation de l'activité antioxydant, est un radical stable qui absorbe dans le visible à une longueur d'onde de 515 à 520 nm (**Bozin et al., 2008**). La méthode au DPPH• présente plusieurs avantages du fait qu'elle soit indépendante, simple et rapide.

### ➤ Protocole





**Figure IV.25 :** Echantillons, extrait AcOEt (Gs et Gr) avant et après incubation, test DPPH

Les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition, calculés suite à la diminution de l'intensité de la coloration du mélange, selon la formule :

$$PI = (DO \text{ témoin} - DO \text{ extrait} / DO \text{ témoin}) * 100$$

**PI** : pourcentage d'inhibition.

**DO témoin** : absorbance du témoin négatif.

**DO extrait** : absorbance de la solution d'extrait.

L'étude de la variation de l'activité antiradicalaire en fonction de la concentration des extraits permet de déterminer la concentration qui correspond à 50% d'inhibition ( $CI_{50}$ ), une faible valeur de la  $CI_{50}$  correspondant à une grande efficacité de l'extrait.



*CHAPITRE V : Résultats et  
Discussion*

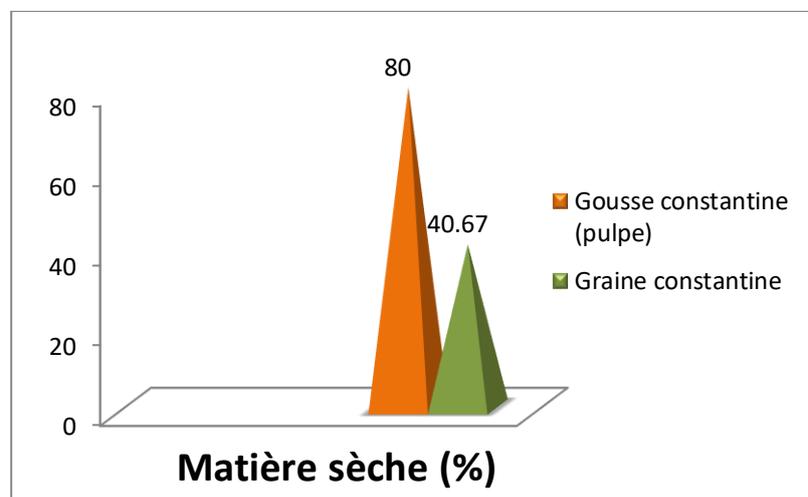


## V.2. Etude chimique

### V.2. 1. Détermination de la matière sèche

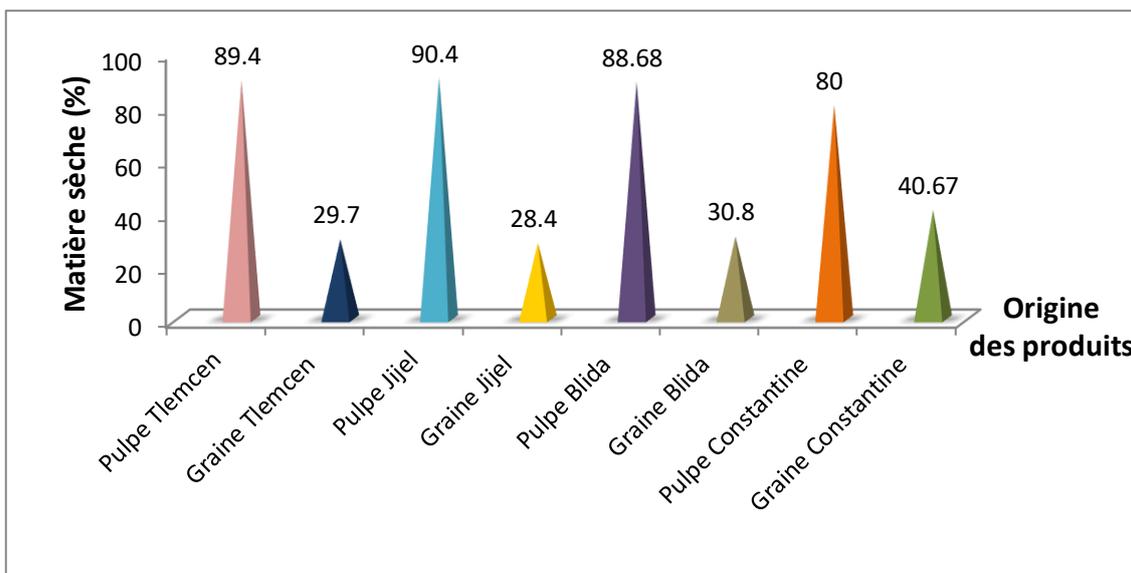
Dans cette étude nous avons comparés nos résultats avec ceux rapportés par Gaouar Nadia, dont son étude a été consacrée sur différentes variétés de caroube Algérienne, notamment de la région de Tlemcen, Jijel et Blida [134].

La matière sèche est le résidu sec obtenu (peut expliquer par la teneur en eau des échantillons à analyser) par l'application de la méthode décrite dans la partie expérimentale. Elle est exprimée en pourcentage en masse. L'analyse a été réalisée sur des échantillons stockés pendant 4 mois à une température de 4°C, ce qui explique nos résultats en matière sèche obtenus (Figure V.1).



**Figure V.1 :** Taux de la matière sèche exprimé en pourcentage (%) de pulpe et graine de la caroube étudiée.

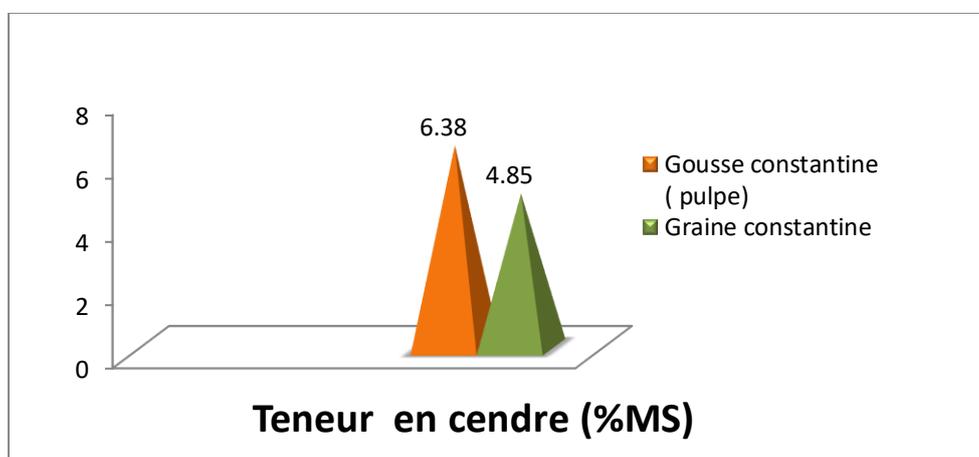
En effet, on remarque une différence très significative entre la matière sèche présente dans la pulpe (gousse) et celle des graines de notre caroube (région de Constantine). Tandis que, le taux de la matière sèche dans les pulpes et les graines de caroube des autres régions (Figure V.2) sont proches de nos résultats.



**Figure V.2 :** Taux de la matière sèche exprimé en pourcentage (%) des pulpes et des graines de caroube de différentes origines

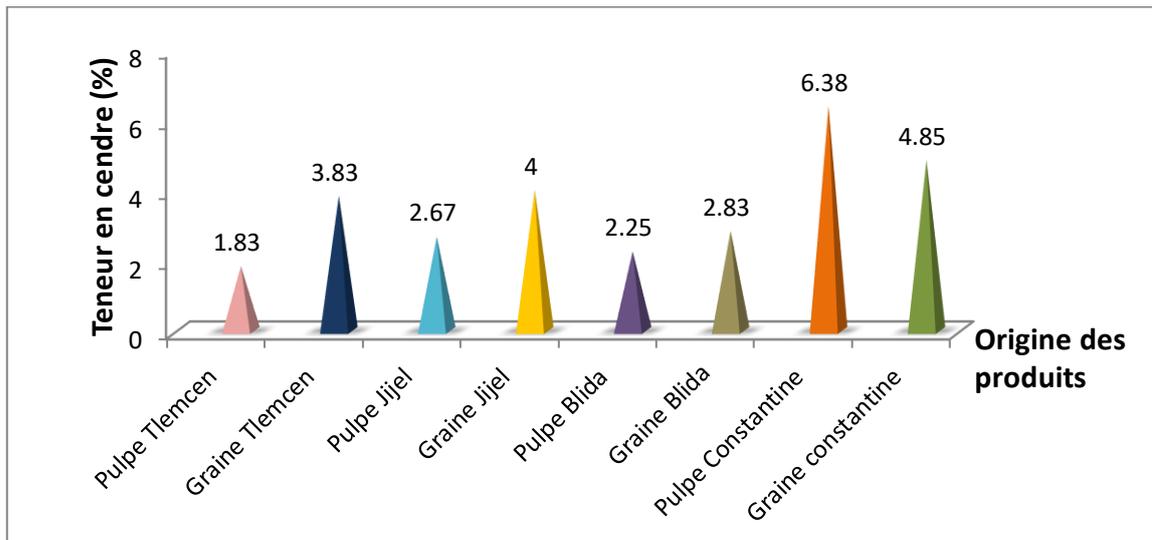
### V.2. 2. Détermination de la teneur en cendres (matière minérale)

La détermination de la teneur en matière minérale nous éclaire sur la qualité nutritionnelle de l'échantillon à analyser. En effet, la teneur en cendres des aliments doit avoir un seuil à ne pas dépasser pour la consommation humaine et animale. La figure V.3 illustre les résultats obtenus.



**Figure V.3 :** Teneur en cendre de la pulpe et des graines de caroube de Constantine exprimés en % de (MS).

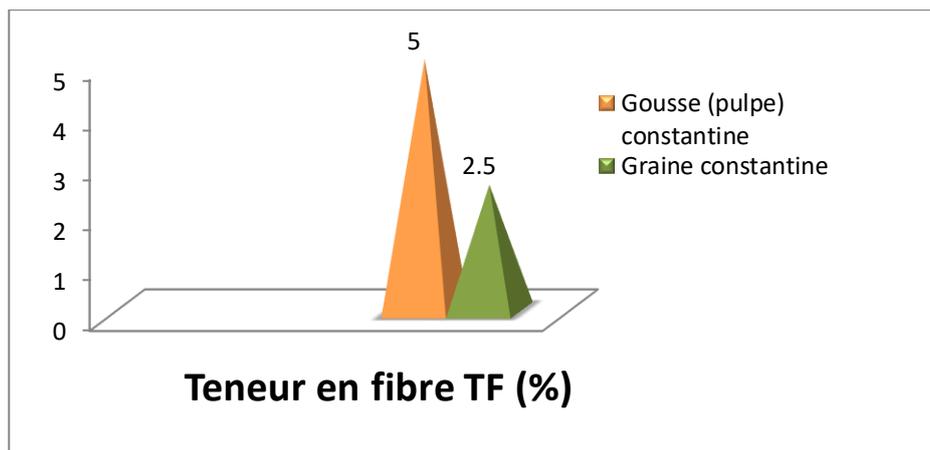
Selon les résultats exprimés dans la figure V.4, On remarque que pour nos échantillons, la pulpe présente une teneur en matière minérale plus élevée que celle de la graine avec une différence également assez importante par rapport aux teneurs en matière minérale présentées dans les graines et les pulpes de caroube des régions de Tlemcen, Jijel et Blida.



**Figure V.4 :** Teneur en cendre en% de MS des graines de caroube de différentes origines

### V.2. 3. Détermination de la teneur en fibres brutes

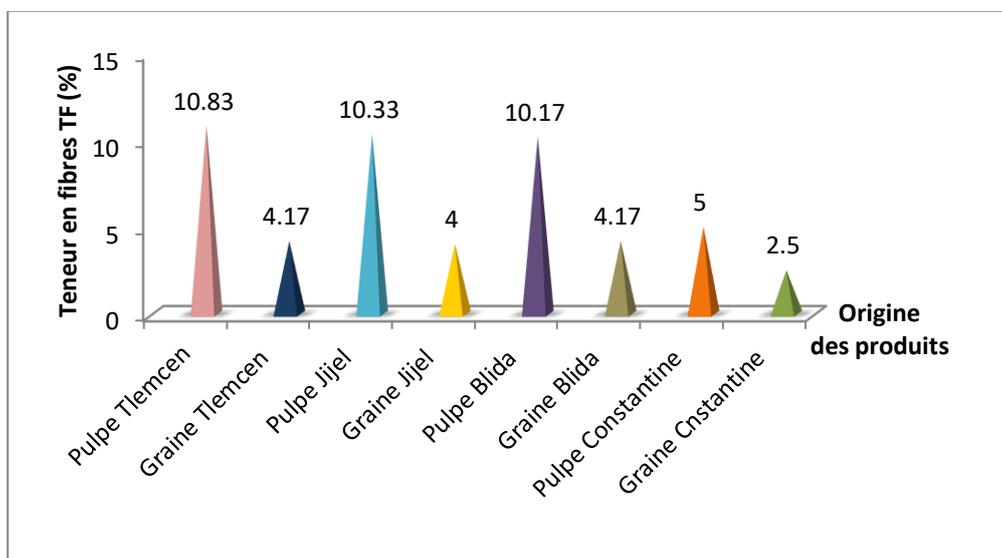
Les résultats des teneurs en fibres alimentaires, contenant dans différentes parties (Gs et Gr) de caroube étudiée, obtenus sont représentés en pourcentage de (MS) sur le diagramme suivant (Figure V.5).



**Figure V.5 :** Teneur en fibres en % de MS de pulpe et graine de caroube de Constantine

Ces résultats montrent que les gousses (5 %) sont plus riches en fibres que les graines (2,5 %) de notre caroube étudiée. Néanmoins, ces résultats sont loin par rapport à ceux

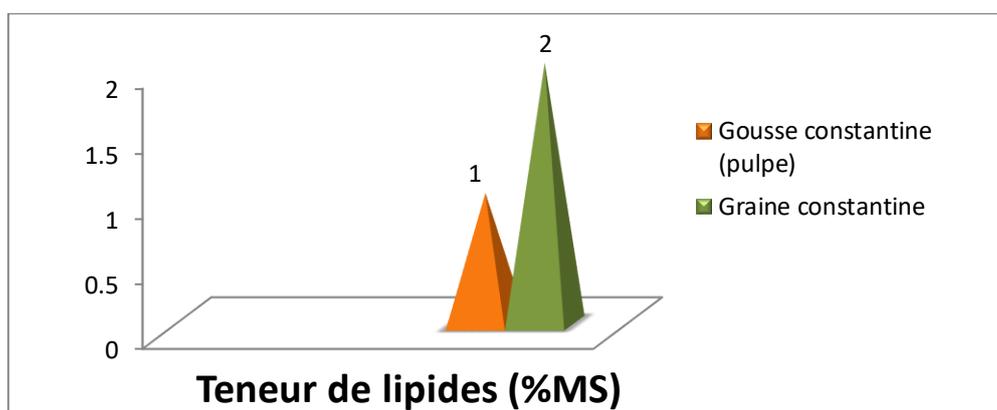
obtenus d'une même étude réalisée sur la caroube de Jijel (Gs : 10,33 ; Gr : 4 %), Tlemcen (Gs : 10,83 ; Gr : 4,17 %) et Blida (Gs : 10,17, Gr : 4,17 %) (Figure V.6).



**Figure V.6 :** Teneur en fibres en % de MS des pulpes et des graines de caroube de différentes origines

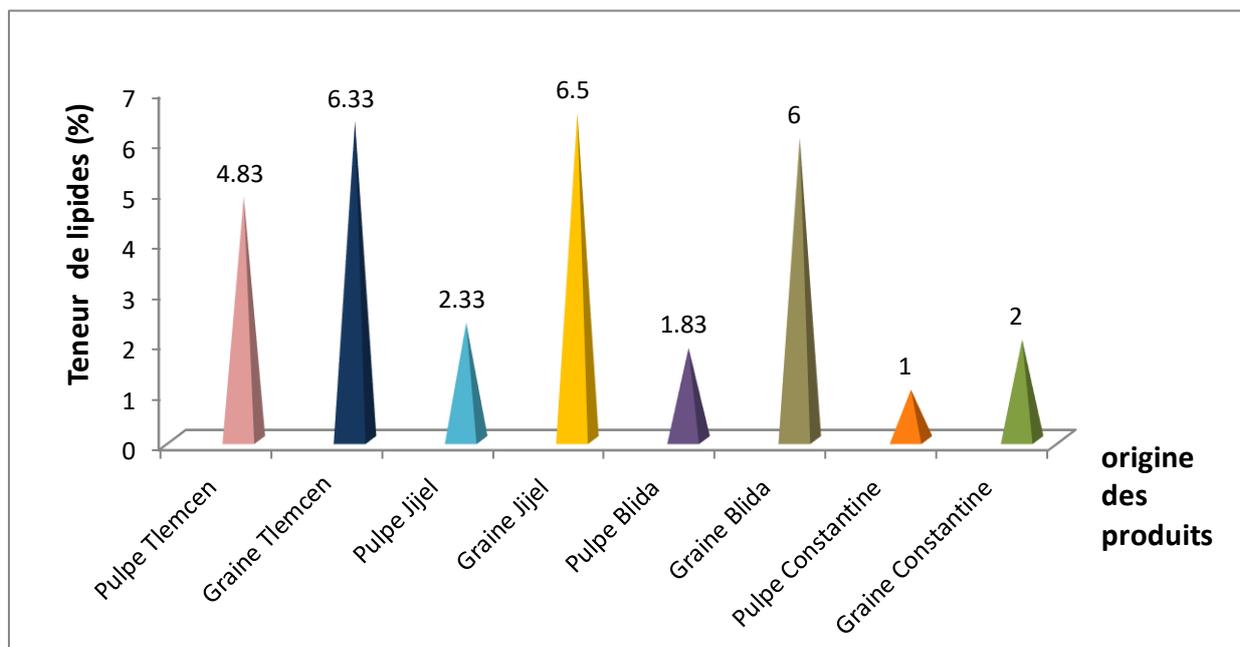
#### V.2.4. Détermination de la teneur en matière grasse (métabolite primaire)

L'extraction de la poudre de caroube, par le Soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant, nous a permis d'obtenir les lipides (matière grasse) à partir des graines et gousses de caroube avec des rendements de 2 et 1 % respectivement (Figure V.7).



**Figure V.7 :** Teneur en lipides de la pulpe et des graines de caroube de Constantine exprimés en % de (MS)

Ces résultats comparés avec ceux obtenus à partir d'une même étude réalisée sur les gousses et les graines de caroube de différentes variétés : Tlemcen (Gr : 6,33% et Gs : 4,83%), Jijel (Gr : 6,5% et Gs : 2,33 %) et Blida (Gr : 6% et Gs : 1,83 %), ont montré une différence assez importante notamment la teneur en MG des graines (2%) de notre caroube choisie pour cette étude (Figure V.8). Ceci peut s'expliquer par l'influence de multiples paramètres sur le taux de matière grasse comme la granulométrie, l'humidité, la nature du solvant et la méthode d'extraction utilisée.



**Figure V.8 :** Teneur en lipides en% de MS des pulpes et des graines de caroube de différentes origines

Par ailleurs, ces résultats montrent que les graines de caroube contiennent plus de matière grasse que les pulpes (pour toutes les variétés). Ce constat est expliqué par le fait que les graines sont les parties de stockage chez les végétaux et donc ce sont les endroits les plus riches non seulement en lipides mais aussi en d'autres composés de stockage comme les protéines, glucides,..... [60].

## V.2.4. 1. Analyse physico-chimique de MG

### V.2. 4.1.1. Indice d'acide et de saponification

Les valeurs calculés de l'indice de saponification et de l'acidité de la matière grasse de caroube sont regroupés dans le tableau V.2 :

**Tableau V.2 :** Indice de saponification et de l'acidité de MS des pulpes et des graines de caroube de Constantine

Indice de saponification (I <sub>s</sub> )		Indice d'acide (I <sub>A</sub> )	
Gs	Gr	Gs	Gr
-	233,75	38,33	24,31

En général, l'indice d'acide donne une idée sur le taux d'acides libres. Notre étude montre des valeurs d'indice d'acide relativement élevées (Gs : 38,33 et Gr : 24,31), ceci est due au fait de l'hydrolyse des esters constituant la matière grasse lors l'extraction ou bien durant une mauvaise conservation qui donne naissance à des acides gras libres.

La détermination de propriété chimique (I<sub>s</sub>) pour caractériser la matière grasse extraite des gousses et des graines de la caroube étudiée nécessite une quantité suffisante de MG. Mais malheureusement, ceci est impossible et surtout concernant MG des gousses étant en faible quantité. Par ailleurs, la MG des graines montre un I<sub>s</sub> élevé de l'ordre de 233,75. Ce qui signifie, une composition en acide gras avec des poids moléculaires faibles.

#### V.2. 4.1.2. Indice de réfraction

Les valeurs de l'indice de réfraction de la matière grasse isolée de la caroube analysée (Tableau V.3) sont généralement élevés ; graines (1,5093) et gousses (1,505). Ceci montre leur richesse en composants qui dévient la lumière polarisée.

**Tableau V.3 :** Indice de réfraction mesuré pour la MG des gousses et des graines de caroube de Constantine

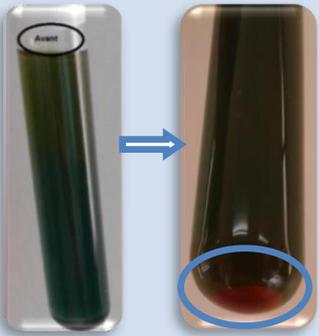
Indice de réfraction ( $\eta_D^{20}$ )	
Gousses	Graines
1,505	1,5093

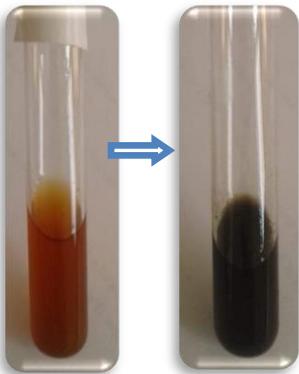
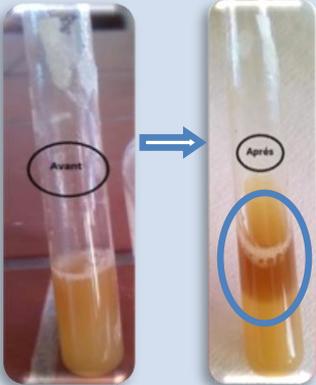
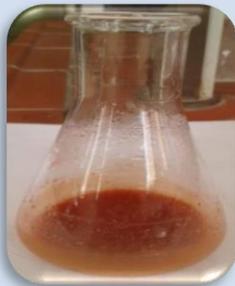
### V.2.5. Screening phytochimique

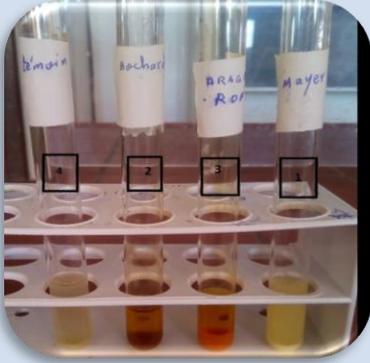
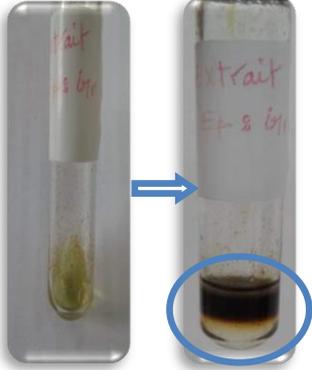
Le screening phytochimique nous a permis de mettre en évidence la présence de métabolites primaires et secondaires au niveau des tissus végétaux des deux parties gousse et graine de l'espèce *ceratonia siliqua* L. En effet, selon leur intensité de couleur, les tests qui se produisent sont classés de : négatif (-) ou positif (+).

Les tableaux ci-dessous (Tableau V.4 et V.5) regroupent les résultats des différents tests de caractérisation de quelques métabolites secondaires ainsi que primaire (sucres réducteurs) dans les graines et gousses de notre caroube choisie pour cette étude.

**Tableau V.4 :** Résultats du criblage phytochimique réalisé sur la poudre des graines de *Ceratonia Siliqua* L

Classe du composé chimique	Présence (+)/Absence (-)	Résultat par rapport au témoin
Sucres réducteurs	+	

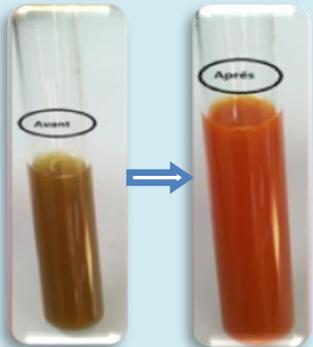
<p><b>Polyphénols</b></p>		<p>+++</p>	
<p><b>Flavonoïdes</b></p>		<p>+++</p>	
<p><b>Tanins condensés (catéchiques)</b></p>	<p><b>Réaction de BATE-SMITH</b></p>	<p>+++</p>	
	<p><b>Réaction de STIASNY</b></p>	<p>+++</p>	

<p><b>Tanins hydrolysables</b></p>	<p>++</p>	
<p><b>Alcaloïdes</b></p>	<p>+++</p>	
<p><b>Stérols et triterpènes</b></p>	<p>++</p>	
<p><b>Saponosides</b></p>	<p>+</p>	

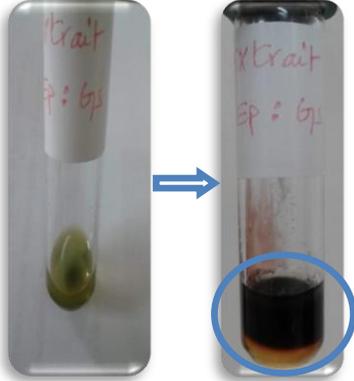
<b>Huiles essentielles</b>	+	
----------------------------	---	---

(+) : présence, (++) : présence considérable, (+++) : abondance, (-) : absence.

**Tableau V.5** : Résultats du criblage phytochimique réalisé sur la poudre des gousses de *Ceratonia Siliqua L*

Classe du composé chimique	Présence (+)/Absence (-)	Résultat par rapport au témoin
<b>Sucres réducteurs</b>	+++	
<b>Polyphénols</b>	+++	

<b>Flavonoïdes</b>		+++	
<b>Tanins condensés (catéchiqes)</b>	<b>Réaction de BATE-SMITH</b>	+++	
	<b>Réaction de STIASNY</b>	+++	
<b>Tanins hydrolysables</b>		+	

<b>Alcaloïdes</b>	+++	
<b>Stérols et triterpènes</b>	++	
<b>Saponosides</b>	++	
<b>Huiles essentielles</b>	++	

(+) : présence (++) : présence considérable (+++) : abondance (-) : absence

Ces résultats obtenus du criblage phytochimique révèlent une richesse (grande diversité moléculaire) de la caroube (gousses et graines) choisie pour cette étude en métabolites notamment : Polyphénols, alcaloïdes, flavonoïdes, tanins condensés et hydrolysables, saponosides et en moyenne teneur des stérols et triterpènes ainsi que en huile essentielle.

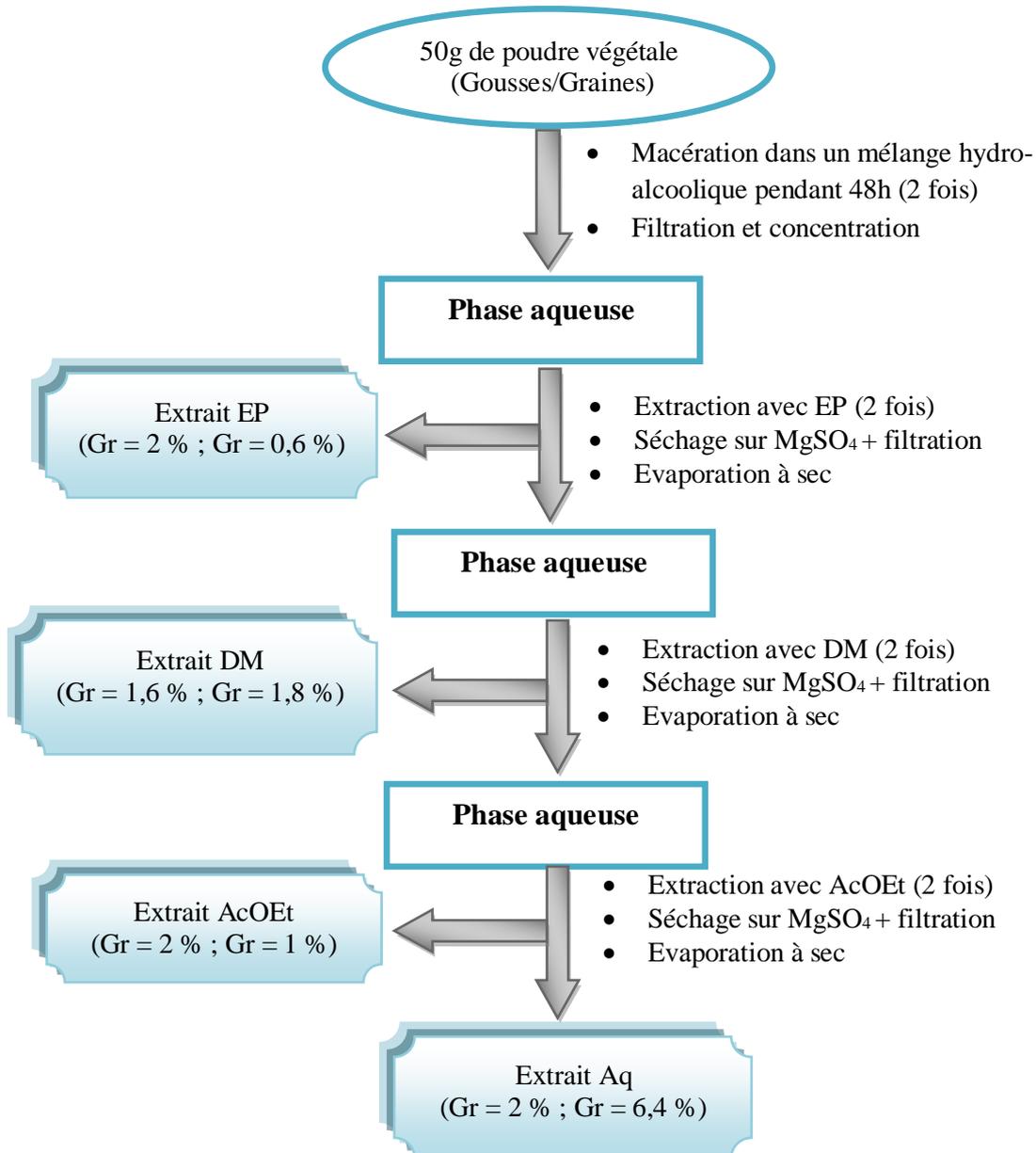
En effet, on remarque clairement la présence considérables des huiles essentielles dans les gousses, alors que leur présence en faible teneur dans les graines. De plus, on constate une teneur moyenne des tanins hydrolysables dans les graines, mais en faible quantité dans les gousses.

Par ailleurs, les gousses de caroube se caractérisent par un gout fortement sucré, cela a été confirmé par l'apparition d'un complexe rouge brique au niveau de l'extrait testé (test de sucres réducteurs). Par contre, les graines contiennent une quantité très faible de ce métabolite.

Ce constat, montre que les polyphénols et les flavonoïdes en particulier sont la classe chimique la plus abondante dans différentes partie de la caroube étudiée, ce qui est en bon accord avec les travaux chimiques antérieurs réalisés sur le caroubier (voir chapitre D).

### V.2.6. Extraction

Le processus d'extraction est résumé dans l'organigramme ci-après (Figure V.9).



**Figure V.9 :** Schéma d'extraction

### V.2.6. 1. Analyse par CCM des différents extraits obtenus

Les profils des CCM des quatre extraits : Hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AcOEt et aqueux, obtenus soit des gousses ou graines de *Ceratonia siliqua* L. dont l'élution réalisée dans différents système (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*n*-hexane, CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>-MeOH et BAW) ont montré une grande richesse ainsi que une diversité en métabolites secondaires, dont notre choix pour des analyse chimiques et biologiques ultérieures. En effet, les chromatogrammes de l'extrait :

- Hexanique montrent bien la présence des lipides (graisses), ceci d'après les taches invisibles sous la lumière UV mais se révèlent en coloration orange après leur révélation avec une solution acide et chauffage.
- Dichlorométhane et acétate d'éthyle prouvent leur richesse en polyphénols en particulier les flavonoïdes détectés par l'apparition des taches visibles sous la lumière UV à la longueur d'onde 254 nm et 366 nm et qui se révèlent en jaune. Ces taches sont plus remarquables dans l'extrait AcOEt des graines. Aussi, On peut observer des taches violettes après révélation avec la solution acide caractéristiques des stérols.
- Aqueux exhibent également la présence des composés phénoliques mais de types flavonoïdes glycolyses, détectés beaucoup plus dans les graines que les gousses. Autre part, les deux extraits aqueux (gousses et graines) montrent leur richesse en sucres connus par leur révélation en tache brune noir.

### V.2.7. Caractérisation quantitative des extraits de la plante

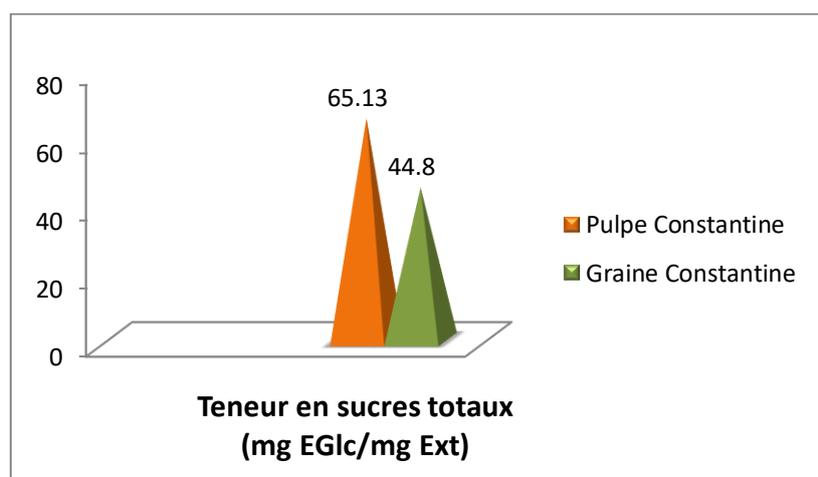
#### V.2.7.1. Teneur en sucres totaux (ST)

La teneur en sucres dans les extrait aqueux des graines et gousses est calculée à partir de la courbe d'étalonnage et exprimée en mg EGlc/mg Ext. Les résultats sont représentés dans le tableau V.6 :

**Tableau V.6** : Teneur en ST des extraits aqueux (gousses et graines)

Extrait aqueux	Sucres totaux (mg EGlc/mg Ext)
Graines	44,8
Gousses	65,13

D'après les résultats de cette étude, le taux de sucres totaux le plus élevé a été détecté dans l'extrait aqueux des gousses (65,13 mg EGlc.mg<sup>-1</sup> Ext) suivi par celui des graines (44,8 mg EGlc.mg<sup>-1</sup> Ext) (Figure V.10). Ceci est confirmé à travers l'étude conduite par (Gaouar ; 2011) en indiquant que la teneur en sucres de la pulpe de Blida (45,3%), Jijel (44,9%) et Tlemcen (37,5%) est plus élevée que celles des graines correspondantes (36,3%, 14,4%, 16,1%) pour Jijel, Tlemcen et Blida respectivement.

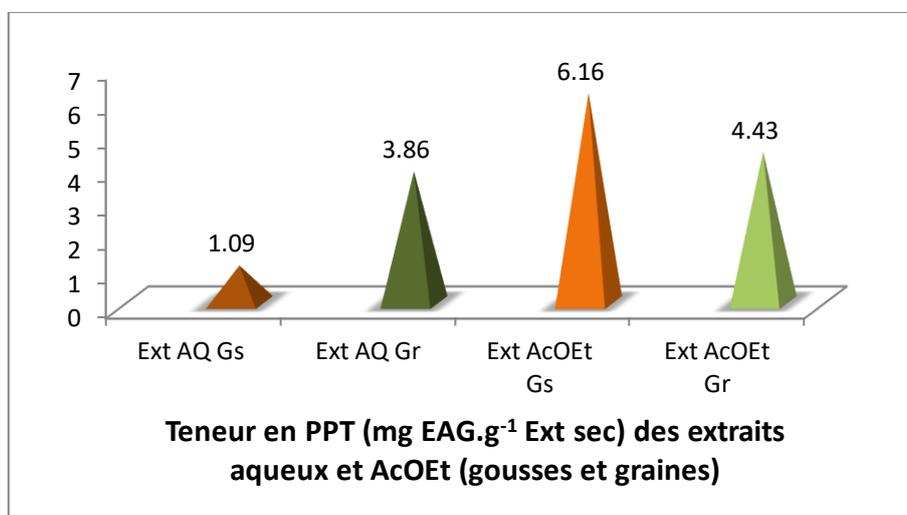
**Figure V.10** : Composition en ST des extraits aqueux (gousses et graines)

### V.2.7.2. Teneur en polyphénols totaux (PPT)

La teneur en polyphénols totaux des extraits AcOEt et AQ obtenus à partir des gousses et graines de la caroube a été effectuée selon la courbe d'étalonnage établie avec l'acide gallique ( $y = 0,0072x + 0,1454$ ,  $R^2 = 0,9961$ ). Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau V.7 et la figure V.11 :

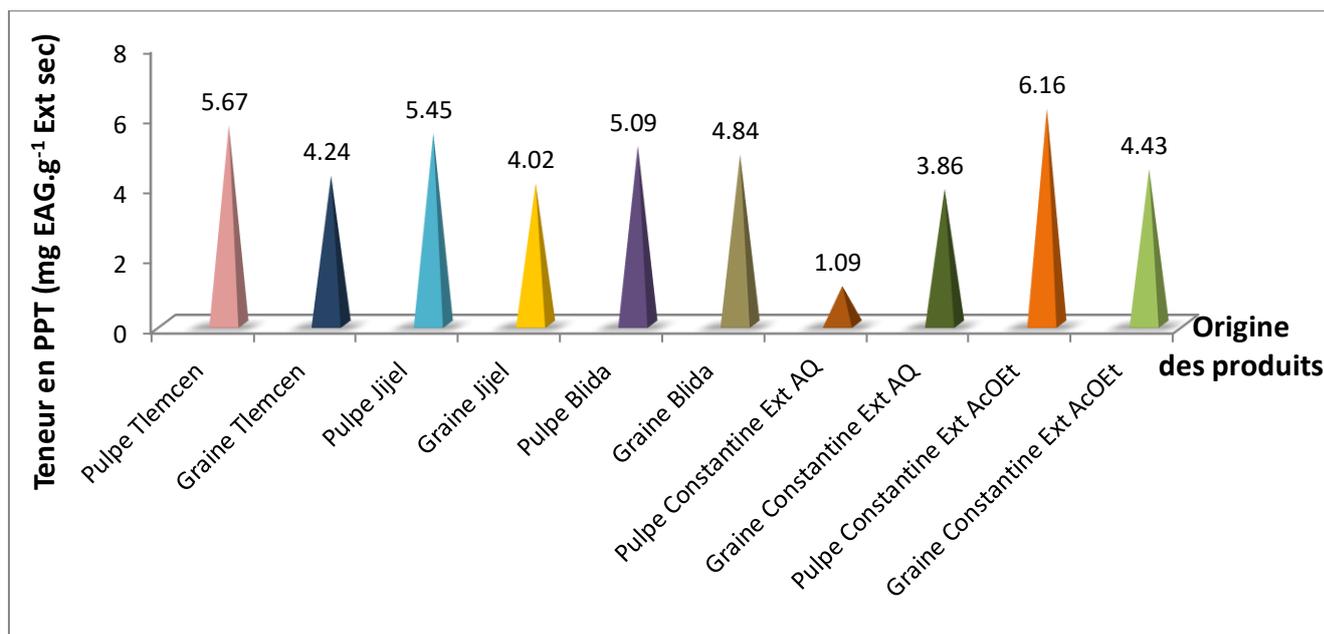
**Tableau V.7** : Teneur en PPT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)

Extrait aqueux	Teneur (mg EAG.g <sup>-1</sup> Ext sec)	Extrait AcOEt	Teneur (mg EAG.g <sup>-1</sup> Ext sec)
<b>Graines</b>	3,86 ± 0,037	<b>Graines</b>	4,43 ± 0,092
<b>Gousses</b>	1,09 ± 0,001	<b>Gousses</b>	6,16 ± 0,064

**Figure V.11** : Composition en PPT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)

Ces résultats montrent que l'extrait AcOEt des gousses est le plus riche en PPT avec une teneur ( $6,16 \pm 0,064$  mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext), suivi par l'extrait AcOEt des graines ( $4,43 \pm 0,092$  mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext), ensuite l'extrait aqueux des graines ( $3,86 \pm 0,037064$  mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext) et enfin l'extrait aqueux des gousses avec une faible teneur ( $1,09 \pm 0,001$  mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext). Toutes ces résultats sont en parfait accord avec ceux de la partie phytoscreening et analyse par CCM qui ont montrés la richesse des graines et gousses en polyphénols.

Par ailleurs, nos résultats se sont avérés plus proches à ceux menés par (Gaouar ; 2011) qui sont regroupés dans la figure V.12 dont les teneurs en PPT sont comme suit : la caroube de Tlemcen (pulpe : 5,67 mg/g et graine : 4,24 mg/g), Blida (pulpe : 5,09mg/g et graines : 4,84 mg/g) et Jijel (pulpe : 5,45mg/g et graines : 4,02mg/g).



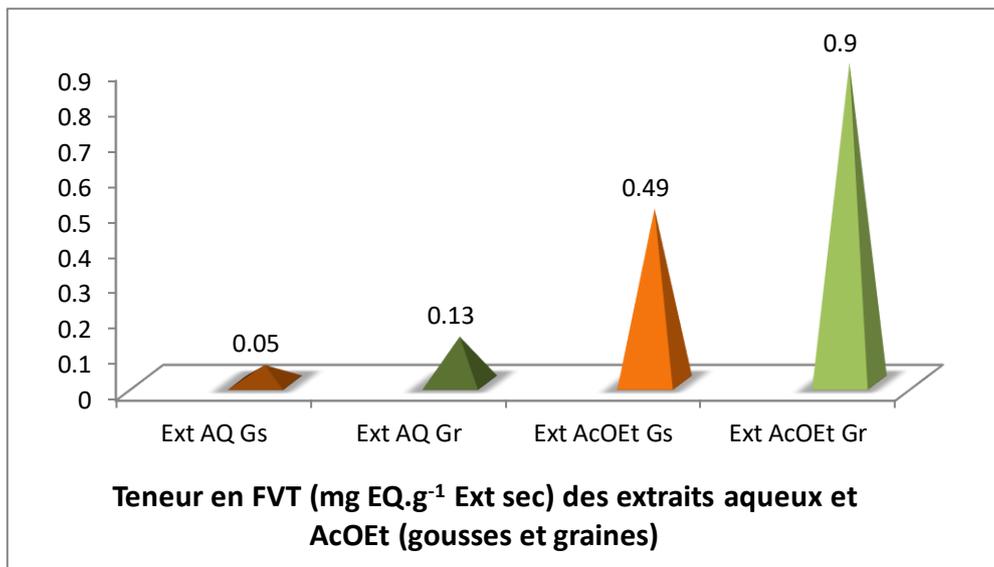
**Figure V.12 :** Teneur en PPT en mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext des pulpes et des graines de caroube de différentes origines

### V.2.7.3. Teneur en flavonoïdes totaux (FVT)

La teneur en flavonoïdes totaux des extraits AcOEt et AQ obtenus à partir des gousses et graines de la caroube a été déduite à partir de la droite d'étalonnage établie avec la quercétine ( $y = 0,034x + 0,024$ ,  $R^2 = 0,997$ ). La quantité des flavonoïdes a été rapportée en milligramme d'équivalent de quercétine par gramme d'extrait sec (mg EQ/g Ext). Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau V.8 et la figure V.13.

**Tableau V.8 :** Teneur en FVT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)

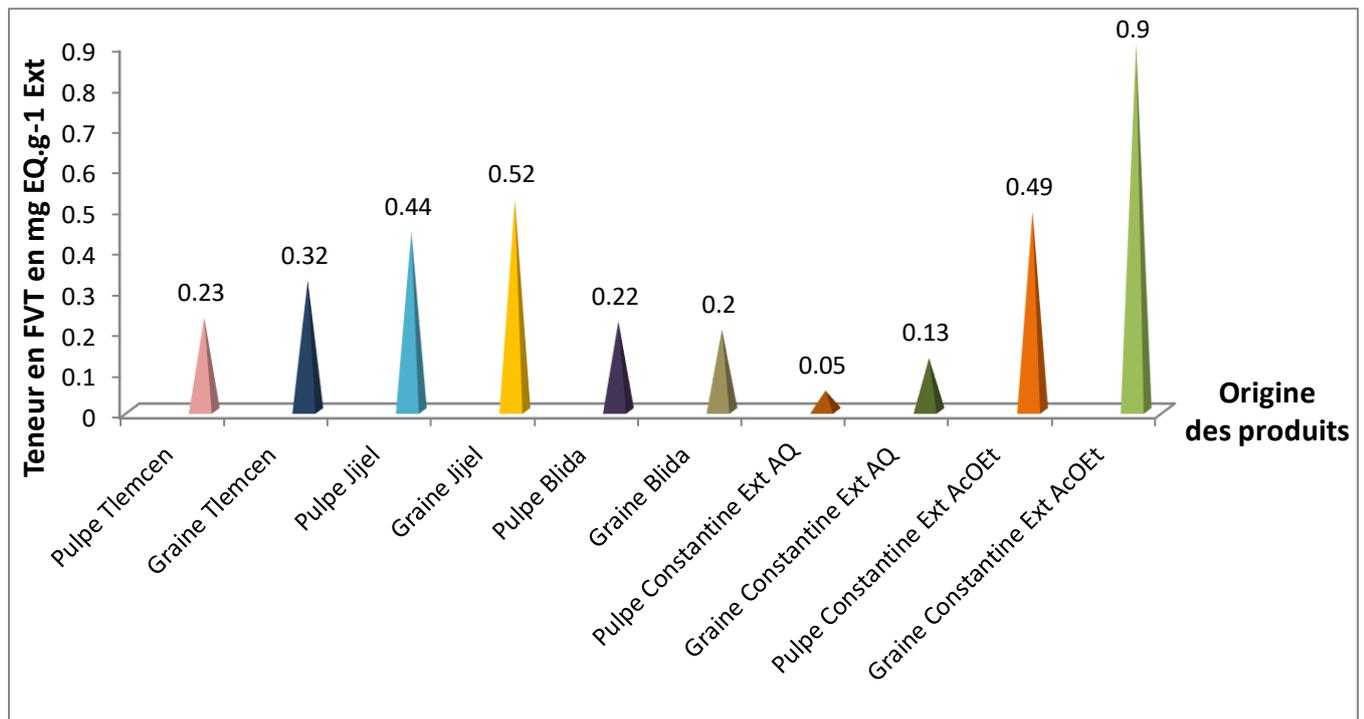
Extrait aqueux	Teneur (mg EQ.g <sup>-1</sup> Ext sec)	Extrait AcOEt	Teneur (mg EQ.g <sup>-1</sup> Ext sec)
Graines	0,13 ± 0,045	Graines	0,90 ± 0,085
Gousses	0,05 ± 0,004	Gousses	0,49 ± 0,099



**Figure V.13 :** Composition en FVT des extraits aqueux et AcOEt (gousses et graines)

Les résultats précédant, montrent clairement que la quantité des flavonoïdes notée dans l'extrait AcOEt des graines avec une valeur ( $0,90 \pm 0,085$  mg EQ.g<sup>-1</sup> Ext) est plus élevée que celle enregistrée dans l'extrait AcOEt des gousses avec une valeur ( $0,49 \pm 0,099$  mg EQ.g<sup>-1</sup> Ext). Ceci confirme nos résultats obtenus précédemment qui ont montrés que l'extrait AcOEt des graines est le plus riche en flavonoïdes. D'autre part, les petites valeurs des teneurs en FVT des extraits aqueux des graines ( $0,13 \pm 0,045$  mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext) et gousses ( $0,05 \pm 0,004$  mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext) témoignent également nos constats.

Nos résultats sont aussi significativement élevés, surtout au niveau de l'extrait AcOEt des graines, par rapport aux teneurs trouvés dans les pulpes et graines de Jijel, Tlemcen et Blida avec les valeurs (0,44 mg/g, 0,52 mg/g), (0,23 mg/g, 0,32 mg/g) et (0,22 mg/g, 0,2 mg/g) respectivement (Figure V.14).

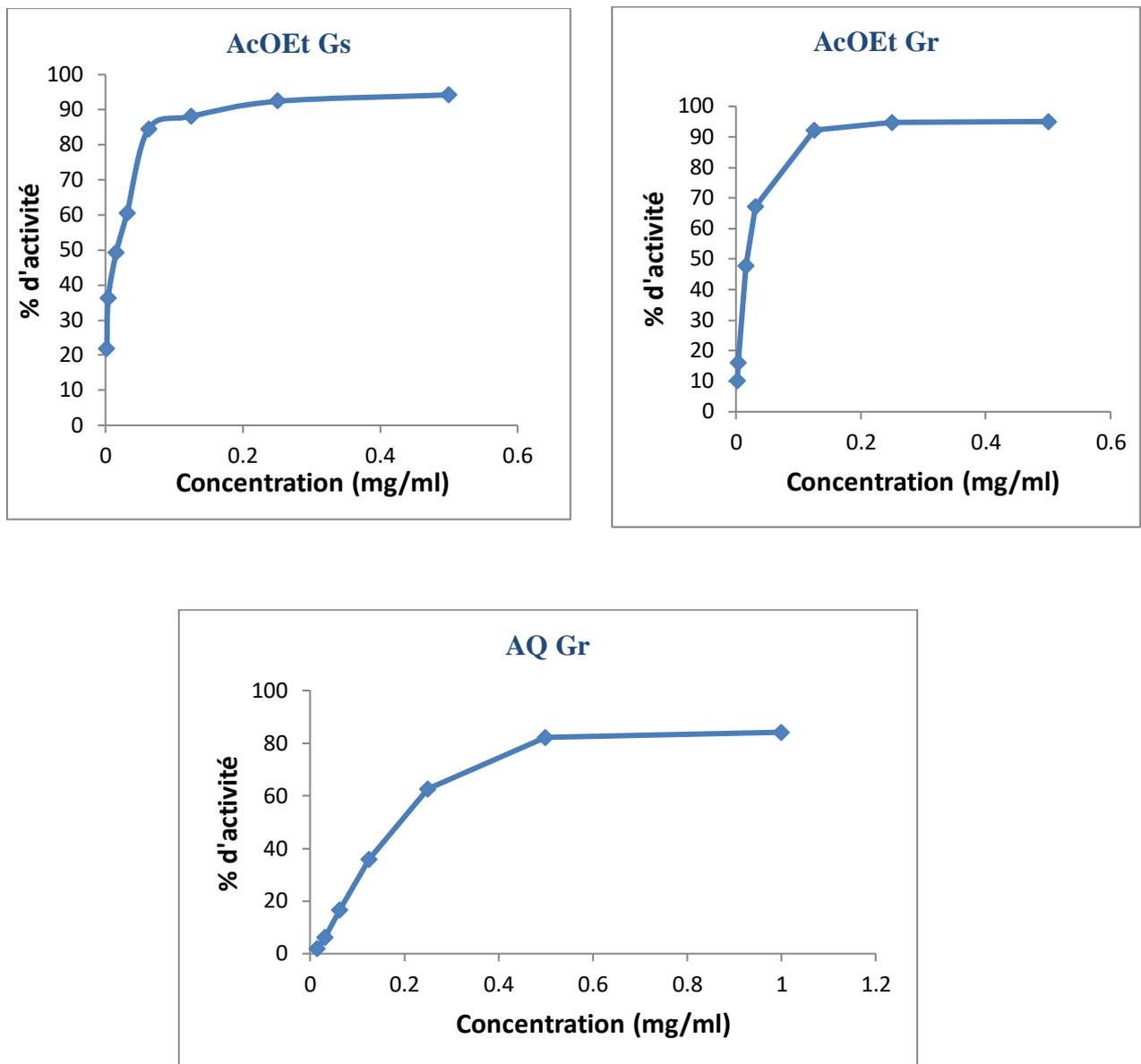


**Figure V.14 :** Teneur en FVT en mg EQ.g<sup>-1</sup> Ext des pulpes et des graines de caroube de différentes origines

#### V.2.7. 4.Evaluation de l'activité anti-oxydante

L'activité anti-oxydante des extraits AcOEt et Aq obtenus à partir des graines et gousses de la caroube de la région de Constantine a été évaluée contre le radical libre DPPH en présence d'un antioxydant standard qui est l'acide ascorbique ( $0,03 \pm 0,02$  mg/ml). Les résultats sont exprimés en IC<sub>50</sub>, représente la concentration efficace de l'extrait capable de piéger 50 % des radicaux DPPH, dont la valeur la plus basse correspond à l'activité la plus forte.

Ces résultats sont présentés dans la figure V.15 :



**Figure V.15 :** Activité anti-oxydante des extraits AcOEt (Gs et Gr) et Aq (Gr) de la caroube de la région de Constantine

Les valeurs d'IC<sub>50</sub> calculées pour chaque extrait et standard sont réunies dans le tableau suivant :

**Tableau V.9** : Valeurs d'IC<sub>50</sub> calculées pour chaque extrait et standard

Extrait/Standard	AcOEt (Gr)	AcOEt (Gs)	AQ (Gr)	Acide ascorbique
IC <sub>50</sub> (mg/ml)	0,02	0,018	0,2	0,03

Les résultats obtenus après mesure de l'activité anti-oxydante révèlent que les deux extraits AcOEt (Gs et Gr) ont manifesté un pouvoir antioxydant important que celui de l'extrait aqueux des graines avec des concentrations d'inhibition à 50 % de 0,018 g.ml<sup>-1</sup>, 0,02 g.ml<sup>-1</sup> et 0,2 g.ml<sup>-1</sup> respectivement. Ce résultat peut être expliqué par la richesse des extraits AcOEt en composés phénolique notamment les flavonoïdes. Il est à signaler qu'aucun effet antioxydant n'a été détecté de l'extrait aqueux des gousses.

En plus, nos résultats sont plus significatifs en comparaison avec ceux donnés toujours par (Gaouar ; 2011) qui a trouvé un IC<sub>50</sub> de l'ordre (1,69 ; 1,89 et 1,48 mg/ml) des pulpes de la caroube des régions Blida, Tlemcen et Jijel respectivement. Des mêmes valeurs, à peu près, sont trouvés pour les graines (1,61 ; 1,41 et 1,34 mg/ml).



*Conclusion  
générale*

Le présent travail rapporte une étude phytochimique et biologique réalisées sur les différents extraits obtenus à partir des gousses et les graines de la caroube, récoltée dans la région d'El khroub (Constantine). Au cours de cette étude, l'analyse de leur contenu chimique nous a permis, de caractériser la présence de différentes familles de composés: polyphénols (flavonoïdes, tanins condensés et hydrolysables), alcaloïdes, saponosides et en moyenne teneur en stérols, triterpènes et huile essentielle.

Cette étude nous a permis également d'établir la teneur en matière grasse, en fibre et en matière minérale de caroube, dont leurs valeurs sont respectivement (Gr : 2% ; Gs :1%), (Gr : 2,5 % ; Gs : 5 %) et (Gr : 4,85 % ; Gs : 6,38%).

L'extraction solide-liquide, en utilisant un protocole d'extraction générale, de la poudre sèche de caroube, a permis d'obtenir les extraits : EP (Gr = 2 % ; Gr = 0,6 %), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Gr = 1,6 % ; Gr = 1,8 %), AcOEt (Gr = 2 % ; Gr = 1 %) et aqueux (Gr = 2 % ; Gr = 6,4 %). Les CCM réalisées sur ces extraits dans différents systèmes de solvants, mettent en relief la richesse relative des extraits acétate d'éthyle et aqueux en métabolites secondaires, d'où notre intérêt à les soumettre à des analyses chimiques et biologique en vue de déterminer leur teneur en composés chimiques (polyphénols, Flavonoïdes, sucres totaux) ainsi que leur pouvoir antioxydant.

En conséquent, les résultats obtenus ont montrés les teneurs suivants : en ST des extraits aqueux (Gr : 44,8 mg EGlc.mg<sup>-1</sup> Ext ; Gs : 65,13 mg EGlc.mg<sup>-1</sup> Ext), en PPT des extraits AcOEt (Gr : 4,43 ± 0,092 mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext ; Gs : 6,16 ± 0,064 mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext) et les extraits aqueux (Gr : 3,86 ± 0,037064 mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext; Gs : 1,09 ± 0,001 mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext) et enfin en FVT des extraits AcOEt (Gr : 0,90 ± 0,085 mg EQ.g<sup>-1</sup> Ext; Gs : 0,49 ± 0,099 mg EQ.g<sup>-1</sup> Ext) et les extraits aqueux (Gr : 0,13 ± 0,045 mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext; Gs : 0,05 ± 0,004 mg EAG.g<sup>-1</sup> Ext). En ce qui concerne l'activité anti-oxydante, a été évaluée par la méthode de piégeage de radical libre DPPH. Les deux extraits AcOEt (Gs et Gr) ont manifesté un pouvoir antioxydant important par rapport à celui de l'extrait aqueux des graines avec des valeurs d'IC<sub>50</sub> de l'ordre de 0,018 g.ml<sup>-1</sup>, 0,02 g.ml<sup>-1</sup> et 0,2 g.ml<sup>-1</sup> respectivement. Il est à signaler qu'aucun effet antioxydant n'a été détecté de l'extrait aqueux des gousses. Ceci peut s'expliquer par l'absence des composés phénoliques dans cet extrait.

Selon nos résultats, comparés avec ceux donnés par la littérature, la caroube choisie pour cette étude, récoltée dans la région d'El khroub, est jugée de bonne qualité.



*Références  
bibliographiques*

[1] **Mahdad Mustapha Yacine**, (2012-2013), Situation et perspectives d'amélioration du caroubier ( *ceratonia siliqua*L. ) dans le Nord-ouest de l'Algérie , université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.

[2] **Biner B, Gubbuk H., Karhan M., Aksu M. et Pekmezci M.**, (2007), Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua L.*) in Turkey, Food Chemistry N°100, pp.1453-1455.

[3] **Benamar BENMAHIOUL, Meriem KAÏD-HARCHE et Florence DAGUIN**, (2011), Le caroubier, une espèce méditerranéenne à usages multiples, forêt méditerranéenne.

[4] **Melle Tabet Fatiha**, (2013/2014), Activité antimicrobienne des extraits phénoliques de caroube *Ceratonia siliqua* (L.), UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN.

[5] **Aicha Bouaziz, Ines Zidi, Wissem Mnif**, *Microbiol. Hyg. Alim.-Vol 25, N° 72– mars 2013*, La gomme de caroube: trésor industriel ?

[6] **Elaoufi Manel**, 2013- 2014, Activité antioxydante des extraits phénoliques de caroube, Université de Mostaganem.

[7] **Hostettmann, K., Potteray, O. and Wolfender, J. L.** (1998), The potential of higher plants as a source of new drugs. *Chimie*, 52, 10-17.

[8] **Pistelli, L., Bertoli, A., Giachi, I., Morselli, I., Rubiolo, P. et Bicchi, C.** (2001), Quinolizidine alkaloids from *Genista ephedroides*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 29 (2), 137-141.

[9] **Wojciechowski MF, Lavin M, Sanderson MJ, novembre (2004)** « A phylogeny of legumes (Leguminosae) based on analysis of the plastid matK gene resolves many well-supported subclades within the family », *American Journal of Botany*, vol. 91, no 11.

[10] **Phylogeny Group III octobre (2009)**, « An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants : APG III », *Botanical Journal of the Linnean Society*.

[11] **Crété P.** (1965). *Systématique des angiospermes. Précis de botanique*. Edition MASSON. PP : 292-309.

[12] **Barracosa P., Osorio J. et Cravador A.** (2007). Evaluation of fruit and seed diversity and characterization of carob (*Ceratonia siliqua L.*) cultivars in Algarve region. *Scientia Horticulturae*. 114 : 250–257.

- [13] **EL Hajaji H., Lachkar N., Alaoui K., Cherrah Y., Farah A., Ennabili A., El Bali B. & Lachkar M, ( 2010).** Antioxidant activity, phytochemical screening, and total phenolic content of extracts from three genders of carob tree barks growing in Morocco. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [14] **Rejeb M. N. (1995).** Le caroubier en Tunisie : Situations et perspectives d'amélioration. Dans : *Quel avenir pour l'amélioration des plantes ?* Edit. AUPELF-UREF. John Libbey Eurotext. Paris. Pp : 79-85.
- [15] **Bolonos M. (1955).** Rapport sur le caroubier. Instituto forestal de Investigaciones y experiencias Madrid (Espagne) 9p.
- [16] **Que zel P. et S. Santa (1963),** Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales (tome1), Editions du centre national de la recherche scientifique, pp.557.R
- [17] **Linskens H. and Scholten W. (1980).** The flower of carob. *Potug. Acta. Bilo. (A) XVI* (1-4) :95-102.
- [18] **Battle I. and Tous J. (1988).** Lineas d'investgati3n sobre el algarrobo (*Ceratoniasiliqua* L.) en el IRTA, Catalu3a (Espa3a). In: Brito de Carvalho JH, ed. *I Encorto Linhas de Investiga3o de Alfarroba*. AIDA, Oeiras: AIDA, 92-104.
- [19] **Battle I. et Tous J., (1997).** « Carob tree. *Ceratoniasiliqua* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops». 17. Institute of plant Genetic and crops Plant Research. Gatersleben/International Plant Ressources Institute. Rome. Italy. 97 p.
- [20] **Ait Chitt M., Belmir M. et Lazrek A., (2007).** « Production des plantes s3lectionn3es et gr3ff3es du caroubier ». Transfert de technologie en Agriculture. N° 153. IAV Rabat, pp. 1-4.
- [21] **Correia P. & Martins-Loucao M. (2005).** The use of macronutrients and water in marginal Mediterranean areas : the caseof carob tree. *Field Crops Res.*, 91, 1Cowan MM., (1999), Plant products as antimicrobial agents. *Clin. Microb. Rev.*
- [22] **Aafi A., (1996),** Note technique sur le caroubier (*Ceratoniasiliqua* L.), Centre Nationale de la Recherche Foresti3re, Rabat (Maroc).
- [23] **Fournier P., (1977),** Les quatre flores de la France (g3n3rale, alpine, m3diterran3enne, littorale) Le Chevalier, Paris
- [24] **Albanell E., (1990).** Caracterizaci3n morfol3gica, composici3n qu3mica y valor nutritivo de distintas variedades de garrofa (*Ceratoniasiliqua* L.) cultivadas en Espa3a. Tesis doctoral. Barcelona. Espa3a, pp. 209.

- [25] **Melgarejo P. & Salazar D.M., (2003).** Tratado de fruticultura para zonas áridas y semiáridas. Vol. II. Mundi-Prensa. España, pp. 19-162.
- [26] **Vavilov N.I., (1951).** The Origin, Variation, Immunity and Breeding of Cultivated Plants [translated from the Russian by K.S. Chester]. The Ronald Press Co., New York.
- [27] **Berrougui H., (2007),** Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.), une richesse nationale aux vertus médicinales, Maghreb Canada Express Vol. 5, N° 9.
- [28] **Lavalée P., (1962).** Le caroubier, son utilisation dans l'alimentation du bétail en Algérie et en Tunisie ». Alger, 47p.
- [29] **Zitouni A. (2010).** Monographie et perspectives d'avenir du caroubier (*Ceratonia siliqua*) en Algérie. Th.Ing. Agrn, INSA, El-Harrach, pp 201.
- [30] **Orphanos P.I. & Papaconstantinou J., (1969).** The carob varieties of Cyprus. Tech. Bull.5. Cyprus Agricultural Research Institute. Ministry of Agriculture and Natural Resources, Nicosia
- [31] **Avallone R., Plessi M., Baraldi M. et Monzani A. (1997).** Determination of Chemical Composition of Carob (*Ceratonia siliqua*) : Protein, Fat, Carbohydrates, and Tannins. Journal of Food Composition and Analysis. 10 : 166–172.
- [32] **Lizardo R. Cañellas J (2), Mas F .Torrallardona D. Brufau J. (2002).** L'utilisation de la farine de caroube dans les aliments de sevrage et son influence sur les performances et la santé des porcelets. Journées de la Recherche Porcine.34 :97- 101.
- [33] [http://ekladata.com/1dkHE79JZAwoFIT6Doqa\\_QOsJxc.pdf](http://ekladata.com/1dkHE79JZAwoFIT6Doqa_QOsJxc.pdf)
- [34] **Ayaz F.A., Torun H., Ayaz S., Correia P.J., Alaiz M., Sanz C., Grúz J. & Strnad M., (2007).** Determination of chemical composition of anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua*): sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds. Journal of Food Quality. 30: 1040-1055.
- [35] **Papagiannopoulos M, Wollseifen HR, Mellenthin A, Haber B, Galensa R., (2004),** Identification and quantification of polyphenols in carob fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and derived products by HPLC -UV- ESI/MSn, J Agric FoodChem.
- [36] **Kumazawa S., M. Taniguchi, Y. Suzuki, M. Shimura, Mi- Sun Kwon, and T. Nakayama., (2002),** Antioxidant Activity of Polyphenols in Carob Pods.
- [37] **LETKESES Halima essaadia LADRAA Ismahan (02/07/2017)** Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne des extraits de *Ceratonia siliqua* L.

- [38] **Klenow S., Glei M., Haber B., Owen R et Pool-Zobel B.L. (2007).** Carob fibre compounds modulate parameters of cell growth differently in human HT29 colon adenocarcinoma cells than in LT97 colon adenoma cells. *Food and Chemical Toxicology*.
- [39] **Owen R.W. Haubner R. Hull W.E. Erben G. Spiegelhalder B. Bartsch H. Haber B. (2003).** Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre. *Food and Chemical Toxicology*.41 :1727-1738.
- [40] **Benamar Benmahioul, Meriem Kaïd-harche et Florence Daguin. (mars 2011).** Le caroubier, une espèce méditerranéenne à usages multiples. *Forêt méditerranéenne n° 1*,
- [41] **Bengoechea, C., Romero, A., Villanueva, A., Moreno, G., Alaiz, M., Milla´n, F., Guerrero, A., Puppo, M.C., (2008).** Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L.) germ proteins. *Food Chemistry* 107, 675–683.
- [42] **Vourdoubas J., Makris P., Kefalas J., Kaliakatsos G. (2002).** In: Proceedings of the 12th National Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy. Industry and Climate Protection, Amsterdam, pp 489–493.
- [43] **Turhan I., Bialka K.L., Demirci A., Karhan M. (2010).** Ethanol production from carob extract by using *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology*, 101, pp5290–5296.
- [44] <https://leurquin-mediolanum.fr/documents/p15/FR2-Carruba.pdf>
- [45] **Custódio L., A.L. Escapa, E. Fernandes, A. Fajardo, A. Rosa, F. Albericio, N. Neng, J.M.F. Nogueira, A. Romano, (2011).** Phytochemical profile antioxidant cytotoxic activities of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) germ flour extracts, *Plant Foods Human Nutrition* 66 78–84.
- [46] **Loeb H., Vandenplas Y., Würsch P., Guesry P., (1989).** Tannin-rich carob pod for the treatment of acute onset diarrhea. *J Pediatr Gastroenterol Nutr* 8, 480-485.
- [47] **Guggenbichler J.P., (1983).** Adherence of enterobacteria in infantile diarrhea and its prevention. *Infection*, 11, 239-242.
- [48] **Tolentino P., (1950),** Mécanismes et limites de l'action thérapeutique de la farine de caroube dans les diarrhées infantiles : étude clinique et expérimentale, *Ann. Paed.* N°175, pp. 200-222
- [49] **Calixto, F.S., Canellas, J., (1982).** Components of nutritional interest in carob pods *Ceratonia siliqua*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 33, 1319–1323.
- [50] **Multon J.L. (1984).** Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. Paris : Lavoisier.

[51] Goycoola F.M., Morris E.R. & Gidley M.J., (1995). Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH : evidence of “hyperentanglement” in solution. *Carbohydr. Polym.*, 27, 69-71.

[52] FAOSTAT (2013) : The Statistics division of the Food and Agriculture Organization of the United Nations. ([www.faostat.fao.org](http://www.faostat.fao.org)).

[53] GHEDJATI Nadhra. (2014) .Toxicité aiguë et subaiguë des alcaloïdes naturels et synthétiques des graines du *Datura stramonium*, Université Ferhat Abbas Sétif 1.

[54] Hopkins W.G. (2003). Assimilation du carbone et productivité. Dans: *Physiologie végétale. Traduction de la 2ème édition américaine par Serge Rambour. Editions De Boeck université*, 515p.

[55] Raven H., Evert R. F., Eichhorn S. E. (2000). Biologie végétale. 6e édition. Traduit par Jules Bouharmont avec la collaboration scientifique de Charles-Marie Evrard. *De Boeck Université- Paris*, 944p.

[56] Cox P.A., (1994)- Thsethnobotanical approach to drug discovery: strengths and limitations. *Ciba Found Symp.* 185, 25-36 ; *discussion* 36-41.

[57] Sabine mayer-Rogge et kai mayer-Rogge, (2012). Biochimie métabolique.1er Ed : BOECK ; Belgique. P : 14.

[58][https://www.epl.guyane.educagri.fr/fileadmin/user\\_upload/pdf/Cours/Cours\\_e\\_le\\_ve.pdf](https://www.epl.guyane.educagri.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Cours/Cours_e_le_ve.pdf)

[59] BOUHENNICHA IMANE, (2014-2015) Screening phytochimique et activité biologique de quelques plantes médicinales, université Med khider Biskra.

[60] Mlle Hamsi nouria, (03/07/2013), Contribution à l'étude de l'optimisation de l'extraction solide-liquide des lipides par Soxhlet du caroubier (*Ceratonia siliqua*) de la région de Tlemcen, UNIVERSITE ABOU BAKKR BELKAID-TLEMEN,

[61] BENKHADDA Nassima et BENSALAH Djawhara,( 22/06/2016), Etude phytochimique et évaluation de l'activité antioxydante des espèces : *Ruta montana* L. et *Ceratonia siliqua* L. Université des Frères Mentouri Constantine ,.

[62] Dr.Ousmaal Mohamed el fadel (2017/2018), Cours de biochimie(les lipides), université BENYOUCEF BEN KHEDDA –ALGER1,

[63] Chekroun Nabila, (12 /09/2013), Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales : Huile Afia, univesité Abou Bekr Belkaid .

[64] Ashoor L.,Lahouar L., Hammami M.(2005).Etude de la fermentation colique des

fibresalimentaires (orge) chez les rats wistars. Vol. 17 : 60-65, n°48.

[65] **Aurélié Vissac, 18 septembre 2014.** «Matière en fibres », DSA,

[66] **Bruneton J. (1999)** Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales. 3ème Ed Tec&Doc. Paris.

[67] **Harborne, J.B. et Baxter, H. (1993).** A handbook of bioactive compounds from plants. Phytochemical dictionary; Edition Taylor et Francis 449 p

[68] **Huang M.T., Ferraw T. (1991).** Phenolic coumpoud in food and cancer prevention. *Phenolic coumpounds in food and their effects on health.* 3:83.

[69] **Ali N.A.A., Julish W.D., Kusunick C., Lindesquist U, ( 2001),** Screening of yamani medicinal plant for antibacterial and cytotoxic activities.. *Journal ofEnthnopharmacology.* 74:173-179

[70] **Walton N., Brown D. (1999).** Chemical from Plants : Perspectives on plant secondary products; Ed: world scientific.43 :1-14.

[71] **S.Djemai Zoughlache, (2008),** Etude de l'activité biologique des extraits du fruit de Zizyphus lotus L, mémoire magister, Université -El Hadj Lakhder –Batna.

[72] **Bahorun, T. (1997).** Substances Naturelles actives.La flore Mauricienne .une source d'approvisionnement potentielle. Food and Agricultural Researchcouncil Mauritas, 83-94.

[73] **Melle. BOUTAOUI NASSIMA, (2012),** Recherche et détermination structurale de métabolite secondaires de Matricaria Chamomilla (Asteraceae) Etude de la phase acétate d'éthyl UNIVERSITE CONSTANTINE I .

[74] **Daayf F., Lattanzid V. (2008).** Recent Advances in Poly phenol Research 1; Ed: Wiley-Blackwell.31:1- 24.

[75] **Sakihama Y., Cohen M. F., Grace S. C. et Yamasaki H, (2002),** Plant phenolic antioxidant and prooxidant activities: phenolics-induced oxidative damage mediated by metals in plants . Toxicology .177 :67–80

[76] **Ghedira, K, (2005),** Les flavonoïdes : structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. Phytotherapie 3(4): 162-169.

[77] **Yao L., Jiang Y., Shi J., Tomas B., Datta N., et Al. (2004),** Flavonioids in food and their health benefits. Plant foods Hum Nutr 59 : 113-122.

[78] **Pietta P. G. (2000).** Flavonoids as Antioxidants. Journal of Natural Products. 63 : 1035-1042

- [79] **Gramza et Korczak J, (2005)**, Tea constituents (*Camellia sinensis* L.) as antioxidants in lipid systems. *Trends in Food Science and Technology* .16 : 351– 358.
- [80] **Dangles O., Stoeckel C., Wigand MC., Brouillard R. (1992)**. Two very distinct types of anthocyanin complexation: Copigmentation and inclusion. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33: 5227-30.
- [81] **Peronny S. (2005)**. La perception gustative et la consommation des tannins chez le MAKI (*Lemur Catta*).Thèse de Doctorat du Muséum national d’histoire naturelle, Discipline Eco-Ethologie .151p.
- [82] **SilanikoveN., Gilboa N., et Nitsan Z,(2001)**, Effect of polyethylene glycol on rumen volume and retention time of liquid and particulate matter along the digestive tract in goats fed tannin-rich carob leaves (*Ceratonia siliqua*) .*Small Ruminant Research* .40 : 95-99
- [83] **Sarni-Manchado P, Cheynier V (2006)**, Les polyphénols en agroalimentaire, Ed. Lavoisier (Tec & Doc), Paris,300-398.
- [84] **Montenegro de Matta SS., Delle Monache F., Ferrari F., Marini-Bettolo GB, (1976)**, Alkaloids and procyanidins of an *Uncaria* sp. from Peru. *Farmaco. Sci.*, 31: 5227-35.
- [85] **Lecasble , (2012)**.,Le marc de café comme source atypique de tanins condensés dans le contrôle intégré des nématodes gastro-intestinaux chez les petits ruminants du Yucatan, Mexique. Thèse pour l’obtention du Diplôme de Doctorat. École Nationale Vétérinaire d’Alfort : 32.
- [86] **Ayad, R, (2008)**, Recherche et Détermination structurale des métabolites secondaires de l’espèce : *Zygophyllum cornutum* (*Zygophyllaceae*).Thèse de Magister spécialité chimie organique Université Mentouri de Constantine.
- [87] **Badiaga, M,(2011)**, Etude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques de *Nauclea Latifolia* Smith une plante médicinale africaine récoltée au Mali, thèse de doctorat, université de Bamako.10 p.
- [88] **Cyril .T, (2001)**, étude des métabolismes primaires et secondaires de racines transformées de *Catharanthus* Roseusen, vue du développement d’un modèle cinétique, université de Montréal. 28p.
- [89] **Elkolli Meriem, (2016/2017)** COURS : STRUCTURE ET ACTIVITES DES SUBSTANCES NATURELLES : PRINCIPES ET APPLICATIONS, Université Ferhat Abbas de Sétif.
- [90] **Rakotonanahary, M, (2012)**, thèse présentée pour l’obtention du titre de docteur en pharmacie diplôme d’état, université Joseph Fourier. p16, 19, 27, 28.

[91] Paris M., Hurabielle M. (1981). Abrégé de matière médicale (pharmacognosie). Tome Masson, Paris, pp256-284.

[92] Touafek Ouassila , ( 22 / 04 / 2010 ), ETUDE PHYTOCHIMIQUE DE PLANTES MEDICINALES DU NORD ET DU SUD ALGERIENS , UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE .

[93] SIFOUANE Sihem, ( 2011 /2012), ETUDE PHYTOCHIMIQUE DE LA PLANTE *ERYNGIUM CAMPESTRE*, UNIVERSITE HADJ LAKHDAR –BATNA.

[94] Benaissa, O, (2011), Etude des métabolismes terpénique et flavonique d'espèces de la famille des composées, genres *Chrysanthemum* et *Rhantherium*. Activité Biologique, Thèse Doctorat, université Mentouri Constantine. 63p.

[95] SPARG, S., LIGHT, M. & VAN STADEN, J, ( 2004), Biological activities and distribution of plantsaponins. *Journal of ethnopharmacology*, 94, 219-243.

[96] VINCKEN, J.-P., HENG, L., DE GROOT, A. & GRUPPEN, H. (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*, 68, 275-297.

[97] Abid A., Naqvi T.S., Naqvi M.S, (2012), Identification of Phytosaponins as Novel Biodynamic Agents : An Updated Overview. *ASIAN J.EXP.BIOL.SCI* . 3 459-467.

[98] Oakenfull D, (1981), Saponins in food--a review. *Food Chemist O*, 6 .19-40.

[99] Thibeault D, Gauthier C, Legault J, Bouchard J, DufourP , Pichette A, (2007), Synthesis and structure–activity relationship study of cytotoxic germanicane- and lupane-type 3b-O-monodesmosidic saponins starting from betulin. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 15. 6144–6157.

[100] Oleszek, W., Jurzysta, M., Ploszynski, M., Colquhoun, I.J., Price, K.R., Fenwick, G.R., (1992). Zahnic acid tridesmoside and other dominant saponins from alfalfa (*Medicago sativa* L.) aerial parts. *J. Agric. Food Chem.* 40. 191–196 [Fabales – *Medicago sativa*].

[101] Gaoussou TIMITE,( 2011-2012), Isolement et caractérisation des saponosides de plantes de la famille des Alliaceae, caryophyllaceae et Polygalaceae et évaluation de leurs activités cytotoxiques sur cellules tumorales, Université de Bourgogne.

[102] MERABET CHIRINE MENAIFI HIND, (24/06/2015), Etude phytochimique et évaluation des activités antioxydante et anti-inflammatoire de l'espèce : *Myrtus communis* L. Université des Frères Mentouri Constantine.

[103] **Wichtl M. & Anton R, (2003)**, Plantes thérapeutiques. Tradition, pratique, officinale, science et thérapeutique. 2ème édition. 692p.

[104] **Blandine GARAIT, (2006)**, Le stress oxydant induit par voie métabolique (régimes alimentaires) ou par voie gazeuse (hyperoxie) et effet de la GliSODin, UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1.

[105] **Christophe, P. & Christophe S. (2011)**. Physiologie, pathologie et thérapie de la reproduction chez l'humain. *Edition Springer*, p 84.

[106] **Papazian, L. & Roch, A. (2008)**. Le syndrome de détresse respiratoire aiguë, *Edition Springer*, p 153.

[107] **Poirier, J. (2004)**. L'indispensable pour vivre en santé, *Edition Merlin*, p 72.

[108] **Médart, J. (2009)**. Manuel pratique de nutrition: L'alimentation préventive et curative. *Editions De Boeck Supérieur*, p 49.

[109] **Davies, K.J., (2000)**, Oxidative stress, antioxidant defenses, and damage removal, repair, and replacement systems. *IUBMB Life* 50, 279–289. doi:10.1080/713803728

[110] **Finkel, T., Holbrook, N.J., (2000)**. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature* 408, 239–247. doi:10.1038/35041687

[111] **Noguchi, N., (2002)**, Novel insights into the molecular mechanisms of the antiatherosclerotic properties of antioxidants: the alternatives to radical scavenging. *Free Radic. Biol. Med.* 33, 1480–1489.

[112] **BAYALA Bagora, (2014)**, Etude des propriétés anti-oxydantes, anti-inflammatoires, anti-prolifératives et anti-migratoires des huiles essentielles de quelques plantes médicinales du Burkina Faso sur des lignées cellulaires du cancer de la prostate et de glioblastomes, UNIVERSITE BLAISE PASCA.

[113] **Dacosta Y, (2003)**, Les phytonutriments bioactifs : 669 références bibliographiques. Ed. Yves Dacosta, Paris, p. 317.

[114] **Novelli G. P, (1997)**, Role of free radicals in septic shock. *J. Physiol. Pharmacol.*; 48: 517-527.

[115] **Favier A, (2003)**, Le stress oxydant : intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'Actualité chimique* 2003; 108-117.

[116] **Menon R. (2014)**, Oxidative stress damage as a detrimental factor in preterm birth pathology. *Frontiers in Immunology*, 5(567); 1-14.

- [117] **Mohammedi Zohra, (2012/2013)**, Etude Phytochimique et Activités Biologiques de quelques Plantes médicinales de la Région Nord et Sud Ouest de l'Algérie, université Abou Bekr Belkaid
- [118] **Cano, N., Barnoud, D., Schneider, S. M., Vasson, M.-P., Hasselmann, M. & Leverve, X. (2006)**. Traité de nutrition artificielle de l'adulte. *Edition Springer*, p 255.
- [119] **Nadia ZEKRI, (29/12/2017)**, Étude phytochimique et Activités Biologiques des Huiles Essentielles et des Extraits des *M. pulegium* (L.), *M. suaveolens* (Ehrh.) et *M. spicata* (L.) du Moyen-Atlas Marocain
- [120] **Sharma, P., A. B. Jha, R. S. Dubey et M. Pessarakli (2012)**. "Reactive Oxygen Species, Oxidative Damage, and Antioxidative Defense Mechanism in Plants under Stressful Conditions." *Journal of Botany* 2012: 1-26.
- [121] **McCall, M. R. et B. Frei (1999)**. "Can antioxidant vitamins materially reduce oxidative damage in humans?" *Free Radical Biology and Medicine* 26(7-8): 1034-1053.
- [122] **Lee, C. Y., Sharma, A., Cheong, J. E. & Nelson, J. L. (2009)**. Synthesis and antioxidant properties of dendritic polyphenols. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19, 6326-6330.
- [123] **Bauer, W. J., Badoud, R., Löliger, J. & Eturnaud, A. (2010)**. Science et technologie des aliments : Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés. *Edition PPUR Presses polytechniques*, p 212.
- [124] **Duong, T. T. H., Antao, S., Ellis, N. A., Myers, S. J. & Witting, P. K. (2008)**. Supplementation with a synthetic polyphenol limits oxidative stress and enhances neuronal cell viability in response to hypoxia-re-oxygenation injury. *Brain Research* 1219, 8-18.
- [125] **Zaporozhets O.A., Krushynska O.A., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N., (2004)**, A New Test Method for the Evaluation of Total Antioxidant Activity of Herbal Products, *J. Agric. Food Chem*, 52: 21- 25.
- [126] **Marinova G., Batchvarov V., (2011)**, Evaluation of the methods for determination of the free radical scavenging activity by DPPH, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 17 (1):11-24.
- [127] **Alam Md. N., Bristi N. J., Rafiquzzaman Md., (2013)**, Review on in vivo and in vitro methods evaluation of antioxidant activity. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 21: 143–152.
- [128] **Blois M.S. (1958)**. Antioxidant determinations by the use of stable free radical. *Nature*. 181: 1199-1200.
- [129] **Bondet C., Brand-Williams W., and Berset C. (1997)**. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method. *Lebensmittel–Wissenschaft und Technologie*. 30: 609–615.].

[130] **Campos A.M., Duran N., Lopez-Alarcón C., Lissi E., (2012)** Kinetic and stoichiometric evaluation of free radicals scavengers activities based on diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) consumption, *J. Chil. Chem. Soc.*, 57(4):1381-1384.

[131] **Prior R.L., Wu X., Schaich K., (2005)**, Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements, *J. Agric. Food Chem.*, 53:4290-4302.

[132] **Yi-Zhong Cai, Mei Sun, JieXing, Qiong Luo, Harold Corke (2006)** .Structure-Radical Scavenging Activity Relationships Of Phenolic Compounds From Traditional Chinese Medicinal Plants. *Life Sciences*, 78(25), 2872-2888.

[133] **Hatzidimitriou Ef., Nenadis N., Tsimidou M.Z (2007)**. Changes In The Catechin And Epicatechin Content Of Grape Seeds On Storage Under Different Water Activity (Aw) Conditions. *Food Chemistry*, 105, 1504-1511.

[134] **GAOUAR Naila,**( 2010/2011), Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TLEMEN.



*Résumé*

## Résumé

L'objet de ce travail repose sur l'évaluation de la composition chimique de caroube algérienne, récolté dans la région d'El khroub (Constantine), et l'estimation de son pouvoir antioxydant et par suite de confronter nos résultats avec ceux des études précédentes.

En effet, la détermination de la composition chimique de notre espèce a montré clairement la présence des teneurs assez importantes en fibres, matières minérales et en matières grasses. D'autre part, la caractérisation quantitative des sucres totaux des l'extraits aqueux de caroube a révélé que l'extrait aqueux des gousses renferme une quantité plus élevée que celle des graines.

La teneur en polyphénols totaux (PPT) et flavonoïdes totaux (FVT) a été effectuée sur les extraits aqueux et AcOEt des graines et des gousses par les méthodes de Folin-Ciocalteu et trichlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ) respectivement. Les résultats obtenus confirment la richesse de caroube en composés phénoliques.

D'après les résultats obtenus, de l'évaluation de l'activité anti-oxydante *in vitro* des extraits (AcOEt et AQ) obtenus à partir des gousses et des graines de la plante *Ceratonia siliqua* L., réalisée par la méthode de piégeage du radical libre DPPH, nous pouvons déduire que les extraits testés sont pourvus d'un pouvoir antioxydant intéressant.

**Mot clés:** *Ceratonia siliqua* L.; activité anti-oxydante; polyphénols totaux ; sucres totaux ; flavonoides totaux

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تقييم التركيب الكيميائي للخروب الجزائري الذي تم قطفه من منطقة الخروب (قسنطينة) و تقدير قوته المضادة للأكسدة من اجل مقارنة نتائجنا مع نتائج الدراسات السابقة .

اظهر التركيب الكيميائي للنوع المدروس بوضوح وجود مستويات عالية إلي حد ما من الألياف و المواد المعدنية والدهون, أما الوصف الكمي للسكريات الكلية الموجودة في المستخلص المائي للخروب كشف عن وجود كمية عالية من السكريات في اللب مقارنة بالبذور .

أكدت النتائج المتحصل عليها من خلال إجراء محتوى البوليفينول (PPT) والفلافونويد (FVT) لكل من المستخلص المائي ومستخلص AcOEt بطريقتي Folin-Ciocalteu و trichloride الألومنيوم (AlCl<sub>3</sub>) على التوالي أن الخروب غني بالمركبات الفينولية.

وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها من خلال إجراء تقييم النشاط المضاد للأكسدة في المخبر للمستخلص المائي ومستخلص AcOEt لنبات *Ceratonia siliqua L* ، الذي تم تنفيذه بواسطة طريقة اصطياد DPPH الجذري الحر . ، يمكننا أن نستنتج أن المستخلصات التي تم اختبارها تتميز بقوة معتبرة مضادة للأكسدة.

**كلمات مفتاحية:** *Ceratonia siliqua L*. النشاط المضادة للأكسدة. البوليفينول الكلي. السكريات الكلية، الفلافونويد الكلي.

## Abstract

The aim of this work is to evaluate the chemical composition of Algerian carob, which harvested in the region of El khroub (Constantine), and to estimate its anti-oxidant property in order to compare our results with those of previous studies.

In fact, the determination of the chemical composition of our species has clearly shown the presence of fairly high levels of fiber, mineral matter and fat estimated for seeds. On the other hand, the quantitative characterization of the total sugars of the aqueous extract revealed that the aqueous extract of the pods contains a higher quantity than that of the seeds.

The total polyphenols (TPP) and total flavonoids (TFV) content in the following extracts, EtOAc and aqueous (seeds and pods) was carried out by using Folin-Ciocalteu and aluminum trichloride ( $AlCl_3$ ) methods. The obtained results confirm that carob is rich in phenolic compounds.

According to the results obtained after the evaluation of anti-oxidant activity of EtOAc and aqueous extracts of *Ceratonia siliqua* L. plant, which was carried out by the method of DPPH free radical scavenging, we can deduce that the extracts tested are provided with an interesting antioxidant power.

**Key words:** *Ceratonia siliqua* L.; Antioxidant activity; total polyphenols, total sugars; total flavonoids