



**FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE**

**Département de Biologie physico-chimique**

**Spécialité : Biochimie Appliquée**

Réf:.....

**Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master**

**Thème**

**Les composés phénoliques et les activités antioxydantes  
des extraits des différentes parties du caroubier**

**Présenté par :**

Mlle NACEF Ahlam

Mlle KHELFAOUI Chaima

**Devant le jury composé de :**

**Président : Mr OUCHEMOUKH S. Pr**

**Encadreur : Mme FARHI-BOUADAM B. MCB**

**Examinatrice : Mme REMILA-KHIREDDINE S. MCB**

**Année universitaire : 2022/2023**

# *Dédicaces*

## *Dédicaces*

### *À mes chers parents*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

### *À mes chères et adorables sœurs et à mon frère*

*A mes chères sœurs Cherifa et Sabrina qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mon adorable petit frère qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le Tout-Puissant, vous protège et vous garde.*

### *À Khelfaoui Chaïma*

*Qui ma aide et soutenue tout au long de ce travail.*

*Ce fut un plaisir pour moi d'avoir accompli ce travail avec toi*

*À mon chère ami Allaoua Hicham*

*Pour ton aide et supports dans les moments difficiles et en souvenir de notre sincère amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.*

*À mes chers camarades de promotion BA*

*En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*AHLAM*

# *Dédicaces*

## *À mes chers parents*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

## *À mon adorable frère*

*Yanis abdelalem qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur. Je te souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le Tout-Puissant, te protège et te garde.*

## *À Nacef Ahlam*

*Qui ma aide et soutenue tout au long de ce travail.*

*Ce fut un plaisir pour moi d'avoir accompli ce travail avec toi*

## *À la mémoire de ma tante Samia*

*Puisse dieu vous avoir eu sa sainte miséricorde et que ce travail soit une prière pour votre âme.*

*À mes tantes et oncles paternelle et mes cousines et cousins*

*A mes chers amis et camarade de BA*

*Chaïma*

# *Remerciements*

## *Remerciements*

*À notre encadreur madame FARHI B. epse BOUADAM*

*Nous sommes très honorées de vous avoir comme encadreur pour notre mémoire de fin d'étude. Nous vous remercions pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail. Nous avons eu le grand plaisir de travailler sous votre direction.*

*Votre compétence professionnelle incontestable ainsi que vos qualités humaines vous valent l'admiration et le respect de tous.*

*Veillez, chère Encadreur, trouvé dans ce modeste travail l'expression de notre haute considération, de notre sincère reconnaissance et de notre profond respect.*

*Aux membres du jury*

*On tient à remercier avec une grande gratitude, notre cher Professeur Monsieur OUCHEMOUKH S. , de l'honneur qu'il nous a fait d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*On remercie également Madame KHIREDDINE S. , d'avoir accepté de se joindre à ce jury comme examinatrice.*

*Veillez trouver ici l'expression de notre grand respect et nos vifs remerciements.*

*À toute personne ayant contribué au bon déroulement de notre travail,*

*Nous tenons à vous remercier d'avoir été à nos côtés. Nous sommes reconnaissantes pour le temps que vous nous avez consacré. Nous vous présentons ici nos sincères remerciements.*

*\*\*\*\* Ahlam et Chaïma\*\*\*\**

# *Sommaire*



<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## Synthèse bibliographique

I. Description du caroubier ( <i>Ceratonia siliqua L.</i> ).....	4
I.1. Taxonomie et systématique.....	4
I.2. Description.....	4
I.3. Origine.....	6
I.4. Distribution géographique.....	6
I.5. Utilisation.....	7
II. Métabolites secondaires.....	9
II.1. Composés phénoliques.....	9
II.1.1. Flavonoides.....	10
II.1.2. Tanins.....	10
II.2. Effets biologiques des composés phénoliques.....	11
III. Antioxydants.....	12

## Partie Expérimentale

### Matériel et Méthodes

I. Matériel végétal.....	15
I.1. Echantillonnage.....	15
I.2. Séchage.....	16
I.3. Broyage et tamisage.....	16
II. Méthodes.....	16
II.1. Extraction des polyphénols.....	16
II.1.1. Dosage des polyphénols totaux.....	16
II.1.2. Dosage des flavonoïdes.....	17
II.1.3. Dosage des tanins.....	17

II.1.3. 1. Dosage des tanins hydrolysables .....	17
II.1.3. 2. Dosage des tanins condensés .....	17
II.1.3.3. Dosage des pranthocyanidines .....	17
II.2. Evaluation de l'activité anti-oxydante <i>in vitro</i> .....	18
II.2.1. Test de réduction du fer FRAP (Ferric reducing-antioxidant power) .....	18
II.2.2. Test de Piégeage du radical libre DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) .....	19
II.2.3. Test de piégeage du radical libre ABTS .....	19
II.2.4. Chélation du fer ferreux .....	19
III. Analyses statistiques .....	20

## Résultats et discussion

I. Analyse quantitative des composés phénoliques .....	21
I.1. Dosage des polyphénols totaux .....	21
I.2. Dosage des flavonoïdes.....	23
I.3. Dosage des tanins condensés.....	25
I.4. Dosage des tanins hydrolysables .....	26
I.5. Dosage des prothocyanidines .....	28
II. Analyse des activités antioxydants .....	30
II.1. Dosage du pouvoir réducteur (FRAP) .....	30
II.2. Dosage de l'activité anti-radicalaire DPPH .....	32
II.3. Dosage de la capacité antioxydant ABTS.....	34
II.4. Dosage de l'activité chélatrice de Fer.....	36
<b>Conclusion</b> .....	39

## Références Bibliographiques

# *Liste des tableaux*

# *Liste des figures*

<b>Figure n° 01.</b> Morphologie externe de l'arbre du caroubier ( <i>Ceratonia siliqua</i> L.) (Gioxari et al., 2022).....	5
<b>Figure n° 02.</b> Fleurs du caroubier « A) fleurs femelles ; B) fleurs males » et C) Feuille de caroubier ( <i>Ceratonia siliqua</i> L.)( Benmahioul et al., 2011) .....	5
<b>Figure n° 03.</b> Fruits mûres(a) et immatures (b) du caroubier (Ait Chitt et al.,2007).....	6
<b>Figure n° 04.</b> Distribution du caroubier dans le monde (Batlle et Tous, 1997).....	7
<b>Figure n° 05.</b> Structure des différentes sous classes des flavonoïdes (Martinez et al., 2005).10	
<b>Figure n° 06.</b> Structures des tanins : a) tanins hydrolysables (Rauha., 2001) ; b) tanins condensés (Peronny., 2005). .....	11
<b>Figure n° 07.</b> Réactions d'antioxydants endogènes (Gardès-Albert et al., 2003).....	12
<b>Figure n° 08.</b> Antioxydants d'origine alimentaire: $\alpha$ -tocophérol (vitamine E), acide ascorbique (vitamine C), $\beta$ -carotène (famille des caroténoïdes), acide caféique et quercétine (famille des polyphénols) (Gardès-Albert et al., 2003). .....	14
<b>Figure n° 09.</b> Réactions d'antioxydants exogènes (vitamines E et C) (Gardès-Albert et al., 2003). .....	14
<b>Figure n° 10.</b> Image satellitaire de la station d'étude (Google Earth).....	15
<b>Figure n° 11.</b> Parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L. (Photos originales Farhi-Bouadam, 2023).....	15
<b>Figure n°12.</b> Teneurs en polyphénols totaux dans les extraits des différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	21
<b>Figure n° 13.</b> Teneurs en flavonoïdes dans les extraits des différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L. ....	23
<b>Figure n° 14.</b> Teneurs des tanins condensés dans les extraits des différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	25
<b>Figure n° 15.</b> Teneurs des tanins hydrosolubles dans les extraits des différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	27
<b>Figure n° 16.</b> Teneurs des pronathocyanidines dans les extraits des différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	28
<b>Figure n°17.</b> Pouvoir réducteurs dans les différentes partie de <i>Ceratonia siliqua</i> L.. .....	30

<b>Figure n° 18.</b> Pourcentage d'inhibition de l'activité anti-radicaire DPPH dans les différentes partie de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	32
<b>Figure n°19 .</b> Pourcentage d'inhibition de l'activité antioxydant ABTS dans les différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	34
<b>Figure n°20.</b> Pourcentage d'inhibition du pouvoir chélateur du fer dans les différentes parties de <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	36

# *Liste des abréviations*

<b>Abs</b>	Absorbance
<b>ABTS</b>	2, 2 azinobis-3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	Trichlorure d'aluminium
<b>AScH</b>	Ascorbate
<b>BHA</b>	Butylated hydroxyanisole.
<b>CDV</b>	Maladie cardiovasculaire (Cardiovascular disease)
<b>CUPRAC</b>	Cupric reducing antioxidant capacity
<b>Da</b>	Dalton
<b>DPPH</b>	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle
<b>EDTA</b>	Acide éthylène-diamine-tétra-acétique.
<b>F1</b>	Feuilles âgées
<b>Fe :</b>	Feuilles endommagées
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Fer ferrique
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	Fer ferreux
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	Chlorure ferreux
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Chlorure ferrique
<b>FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	Sulfate d'ammonium ferrique
<b>FJ</b>	Feuilles jeunes
<b>Flav</b>	Flavonoïdes
<b>FRAP</b>	Ferric reducing antioxydant power ( Pouvoir réducteur)
<b>G</b>	Graines
<b>GJ</b>	Gousses jeunes
<b>GM</b>	Gousses immatures
<b>GSH</b>	Glutathion oxydé
<b>GPx</b>	Glutathion peroxydase
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Eau
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peroxyde d'hydrogène
<b>HCl</b>	L'acide chlorhydrique
<b>HO<sub>2</sub>·</b>	Radicaux superoxydes
<b>I % :</b>	Pourcentage d'inhibition
<b>K<sub>3</sub>Fe(CN)</b>	Ferricyanure de potassium
<b>LDL</b>	lipoprotéines de faible densité
<b>mg EAG/g.MS</b>	milligramme équivalent d'acide gallique par gramme de matière sèche
<b>mg EBHA/g MS</b>	milligramme équivalent d'butylated hydroxyanisole par gramme de matière sèche
<b>mg EC/g MS</b>	milligramme équivalent cynaidine par gramme de matière sèche
<b>mg EQ/g MS</b>	milligramme équivalent quercitrine par gramme de matière sèche
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de sodium
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxygène
<b>O<sub>2</sub>·</b>	Anion superoxyde
<b>·OH</b>	Radicaux hydroxyles
<b>PPT</b>	Polyphénols totaux
<b>PV</b>	Pouvoir réducteur
<b>R</b>	Rameaux sans feuilles
<b>RO<sub>2</sub>·</b>	Peroxydes
<b>SOD</b>	Superoxyde dismutase
<b>Tan C :</b>	Tanins condensés
<b>Tan H</b>	Tanins hydrosoluble
<b>IO<sub>2</sub></b>	Oxygène singulet
<b>α-TH</b>	α-tocophérol
<b>%</b>	Pourcentage



# *Introduction*

Depuis l'antiquité, l'Homme a utilisé diverses plantes de son environnement, afin de traiter et de soigner toutes sortes de maladies (**Zeggwach et al., 2013**).

Les propriétés médicinales des plantes sont dues à des composés chimiques (principes actifs) appartenant aux métabolites secondaires (**Cox et Balick, 1994** et **Junio et al., 2011**). Ces derniers sont synthétisés par les plantes pour faire face aux différents stress biotiques et abiotiques (**Haddouchi et al., 2009**), notamment la protection des plantes contre les microorganismes, les animaux et même d'autres plantes (**Junio et al., 2011**). Selon **Belaoued (2005)** et **Djeridane et al. (2006)**, les métabolites secondaires sont les meilleurs remèdes pour le traitement d'un large spectre de maladies persistantes et dangereuses et ils représentent la source naturelle pour différentes activités biologiques. Ces dernières années l'attention s'est portée sur l'activité antioxydante en raison du rôle qu'elle joue dans la prévention des maladies chroniques, telles que les pathologies du cœur, le cancer, le diabète, l'hypertension, et la maladie d'Alzheimer, en combattant le stress oxydant (**Meddour et al., 2013**). Les composés bioactifs les plus étudiés sont les polyphénols et les flavonoïdes qui jouent un rôle de protecteur et d'inhibiteur des effets néfastes des radicaux libres sur l'organisme humain (**Sultana et al., 2015**).

En Algérie, on a longtemps eu recours à la médecine traditionnelle grâce à la richesse et la diversité de sa flore, de type méditerranéenne, constituant un véritable réservoir phylogénétique avec environ 3000 espèces appartenant à plusieurs familles botaniques (**Bouزيد et al., 2016**). Parmi les quelles, les Fabacées ou légumineuses qui constituent une des plus grandes familles des plantes à fleurs les plus connues, avec plus de 730 genres et 19 400 espèces (**Sylvie, 2011**).

De cette famille, notre choix est porté sur le caroubier ou *Ceratonia siliqua* L. qui est utilisé par l'Homme pour la valeur nutritive de ses fruits (les caroubes ou gousses) (**Abdullatif, 2017**). L'espèce en question a fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques, elle recèle de multiples propriétés médicinales : antiprolifératives (**Roseiro et al., 2013**), antibactériennes (**Meziani et al., 2015**), antioxydantes et anti-inflammatoires (**Makris et Kefalas, 2004; Amessis-Ouchmoukh et al., 2017 et Kocherane et al., 2019**).

Peu d'investigations sur les différentes parties du caroubier. La majorité des travaux ont été réalisés sur les gousses comme ceux de **Goulas et al. (2016)** et de **Basharat et al., (2023)**, on peut citer également les recherches d'**El Kahkahi et al. (2015)** et **Fidan et al. (2020)** qui ont analysé la composition phénolique dans les extraits des graines de la caroube du Maroc et de la Turquie respectivement. Et récemment **Alqudah et al. (2022)** ont étudié les effets anti-inflammatoires et anti-nociceptifs des extraits des feuilles du caroubier de Jordanie.

Le présent travail vient pour enrichir la bibliographie de l'espèce, en ajoutant d'autres parties ou organes (rameaux, gousses jeunes, feuilles jeunes et feuilles endommagées) qui n'ont jamais été étudiés de point de vue phytochimique, dont l'objectif de étude est d'abord de comparer entre la teneur des composés phénoliques quantifiés dans les extraits des différentes parties du caroubier échantillonné au niveau du Parc National de Gouraya, ensuite de tester l'activité antioxydante de leurs extraits en utilisant quatre tests différents, puis de mettre en évidence, statistiquement, les éventuelles différences significatives.

La présente introduction est suivie :

D'abord, d'une synthèse bibliographique dans laquelle seront résumées les principales informations qui concernent la plante *Ceratonia siliqua* L. et les métabolites secondaires.

Ensuite, d'une méthodologie qui synthétisera les différents protocoles et méthodes utilisés pour aboutir à l'objectif que nous avons tracé.

Puis, d'une partie résultats et discussions qui rapportera les différents résultats obtenus dans notre travail, et les éventuelles discussions qui pourront les expliquer.

Enfin, d'une conclusion générale qui résumera les principaux résultats obtenus et dans laquelle quelques perspectives seront proposées.

*Synthèse*  
*bibliographique*

## I. Description du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.)

### I.1. Taxonomie et systématique

*Ceratonia siliqua* L. est le nom scientifique de l'espèce du caroubier. Ce terme qui dérive à la fois du grec Keras (corne) et du latin siliqua désignant une silique ou gousse et faisant allusion à la dureté et à la forme du fruit qui ressemble à la corne de bouc (**Battle et al., 1997**). En 1995, **Rejeb** précise que le caroubier possède plusieurs noms variables selon le Pays dans lequel il se trouve, à l'exemple : Kharroub en arabe, algarrobo en espagnol, carroubo en italien, caroubier en français.

Selon **Quezel et Santa (1961)**, l'espèce *Ceratonia siliqua* L. fait partie de la famille des Fabacées (**Tab. I**).

**Tableau I. Classification systématique de *Ceratonia siliqua* L. selon (Quezel et Santa., 1962)**

Règne	Plante
Sous –règne	Tracheobionta (plante vasculaire)
Embranchement	Spermaphytes
Sous-embranchement	Magnoliophyta (Angiosperme)
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Fabales
Famille	Caesalpinaceas
Sous famille	Caesalpinioideas
Genre	Ceratonia
Espèce	<i>Ceratonia siliqua</i> L.

### I.2. Description

Le caroubier est un arbre dioïque parfois hermaphrodite et rarement monoïque (**Linskens et Scholten, 1980; Battle et al., 1988**)(Fig. 01). Il se caractérise par des feuilles persistantes à croissance lente (**Biner et al., 2007; Bouzouita et al., 2007**). Les racines de cette plante sont fortes et envahissantes et peuvent atteindre une taille allant de 8 à 15 m (**Correia et al., 2005**). Le caroubier est considéré comme le seul arbre méditerranéen qui

fleurit en été : d'Août à Octobre (Aafi ,1996) ou en automne : de Septembre à Novembre (Fournier, 1977).



Figure n° 01. Morphologie de l'arbre du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) (Gioxari et al., 2022).

Les fleurs sont bisexuelles, très petites et réunies en grappes axillaires cylindriques (Fig.02) (Albanell, 1990). Les floraisons femelles apparaissent à partir du mois de Juillet, tandis que les fleurs mâles apparaissent en mois d'Août ou en Septembre (Benmahioul et al., 2011). Les feuilles sont persistantes, elles sont de longueur qui varie de 10 à 20 cm et elles sont composées de trois à cinq paires de folioles (Fig.02). Les folioles sont de forme ovale et de couleur vert sombre (Ait Chitt et al., 2007).



Figure n° 02. Fleurs du caroubier « A) fleurs femelles ; B) fleurs mâles » et C) Feuille de caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) (Benmahioul et al., 2011).

Les caroubes sont les fruits du caroubier, elles sont réunies en grappes simples, peuvent atteindre une longueur de 10 à 30 cm et une largeur de 1.5 à 3.5 cm ainsi qu'une épaisseur de 1 à 2.5 cm. Le fruit est indéhiscent brun foncé à noir au stade mature, il est aplati, allongé ou courbé (Fig.03) (Ait Chitt et al., 2007). Les gousses sont séparées à l'intérieur par un tissu pulpeux sucré dont la maturation nécessite une durée de 9 à 10 mois (Batlle et Tous., 1997).



**Figure n° 03. Fruits mûres (a) et immatures (b) du caroubier (Ait Chitt et al., 2007)**

Les graines sont ovoïdes, rigides d'une longueur allant de 8 à 10 mm et une largeur de 7 à 8 mm en moyenne (BoubelENZA., 2012) dont le nombre varie généralement entre 10 et 15 (Dakia., 2003).

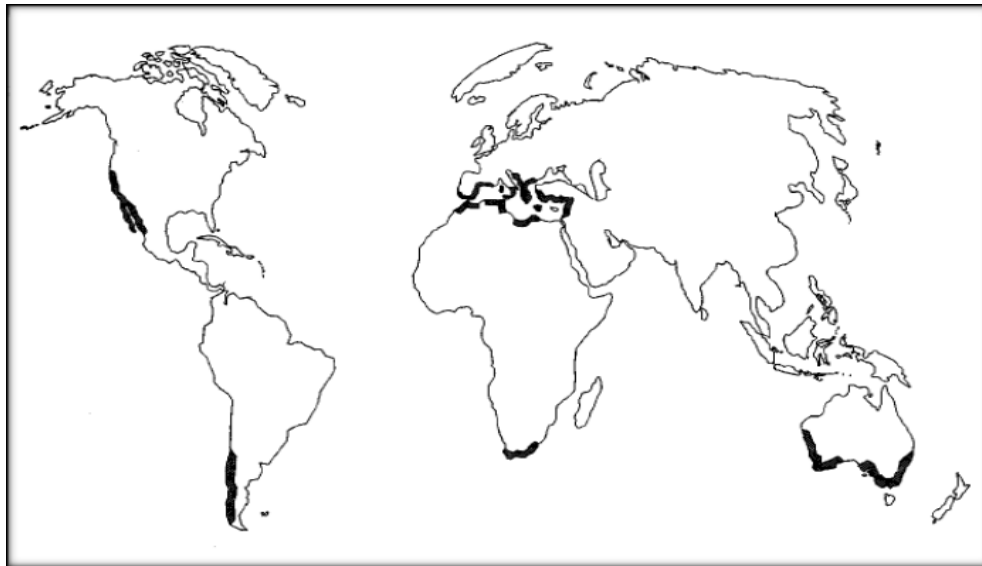
### **I.3. Origine**

Plusieurs origines ont été rapportées par différents auteurs, d'abord **Vavilov (1951)** et **De candolle (1983)** ont suggéré que le caroubier est natif de la région méditerranéenne (Turquie et Syrie). Cependant, **Zohary (1973)** a considéré que le caroubier faisait partie de la flore d'Indo Malaisie. Ensuite, et selon **Schweinfurth (1894)**, le caroubier est originaire du Yémen.

### **I.4. Distribution géographique**

Selon **Hillcoat et al. (1980)**, le caroubier se trouve à l'état sauvage dans les régions méditerranéennes de l'Est (Chypre, Egypte, Palestine, Jordanie, Liban, Libye, Arabie saoudite, Syrie, Tunisie, Turquie). Cependant, il est cultivé en Algérie, Argentine, Australie,

Chili, Croatie, France, Grèce, Inde, Indonésie, Italie, Malte, Maroc, Mexique, Pakistan, Portugal, Espagne, États-Unis d'Amérique et Venezuela (**Hillcoat et al., 1980**) (**Fig.04**).



**Figure n° 04. Distribution du caroubier dans le monde (Batlle et Tous, 1997)**

Le caroubier en Algérie, comme dans plusieurs pays méditerranéens, croît dans les conditions naturelles à l'état sauvage sous des bioclimats subhumide, semi-aride et aride. Il est généralement en association avec l'olivier, l'amandier et le lentisque (**Boublenza et al., 2019**). Selon les auteurs, le caroubier est généralement considéré parmi les plantes les plus utiles pour l'Homme (**Boublenza et al., 2019**).

### **I.5. Utilisation**

L'utilisation du caroubier est vaste grâce à son profil nutritionnel, il fournit des faibles quantités en calories mais il est riche en composés bioactifs (polyphénols, flavonoïdes, fibres alimentaires, tanins, etc.), vitamines et minéraux tels que le calcium, le sodium, le phosphore, le zinc et le sélénium (**Engin et Mert., 2020**). La gousse de caroube est comestible et elle est utilisée comme édulcorant naturel et additif alimentaire, avec de larges applications dans les industries alimentaires et cosmétiques comme épaississant et stabilisant (**Calixto et Canellas., 1982 ; Goycoola et al., 1995; Batlle et al.,1997**).



Par sa contenance en fibres alimentaires et en polyphénols, la caroube prévient l'hypercholestérolémie en réduisant et en maintenant le LDL, en réduisant le risque de CDV, d'accident vasculaire cérébral, d'hypertension et d'athérosclérose (**Ruiz-Roso et al., 2010; Goulas et al., 2016**).

Les extraits de la poudre du caroubier ont montré des effets antidiabétiques importants (**El-Manfaloty et Ali , 2014**) et des effets gastro-intestinaux améliorés par des tanins et des fibres de caroube (**Clark et Slavin , 2013**). De nombreuses études cliniques ont souligné l'efficacité de la poudre de caroube dans le traitement des diarrhées aiguës infantiles (**Hrairi et al., 2000**). De plus, la caroube possède des propriétés anticancéreuses qui sont dues aux polyphénols et aux flavonoïdes qui combattent le stress oxydatif et qui préviennent les différents types de cancers (**Goulas et al., 2016; Carbas et al., 2019**). En outre, **Buyukcapar et al. (2018)** ont exploré l'utilisation des croquettes de caroube comme aliments pour animaux et leur effet sur la croissance de ces derniers. De point de vue écologique, les arbres de caroube sont utilisés comme plantes ornementales et résistantes à la sécheresse, au sel et aux feux (**Basharat et al., 2023**)

## II. Métabolites secondaires

Les métabolites secondaires sont des molécules organiques complexes synthétisées et accumulées en petites quantités par les plantes, ils sont divisés principalement en trois grandes familles : Les polyphénols, les terpènes, les alcaloïdes (**Lutge et al., 2002; Abderrazak et Joël, 2007**). Ces molécules résultent généralement de trois voies de biosynthèse : la voie de shikimate, la voie de mevalonate et du pyruvate (**Verpoorte et Alfermann, 2000**).

### II.1. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques, sont synthétisés par les végétaux, commençant par les racines jusqu'aux fruits, ils font donc partie intégrante de notre alimentation. Le terme phénolique est utilisé pour définir des substances qui possèdent au moins un groupement hydroxyle (OH) substitué sur un cycle aromatique, ce nom provient du composé parent le plus simple: le phénol (**Bravo, 1998**).

Les composés phénoliques sont classés selon le nombre d'atome de carbone dans le squelette de base, les structures peuvent être sous forme libres ou liées à l'ester ou hétérosides (**Bruneton, 1999**). Les différentes classes de ces composés phénoliques sont représentées dans le tableau II.

**Tableau II. Différents composés phénoliques (Bruneton., 1999; Hennebelle., 2006).**

Squelette carbonée	Classes de composés phénoliques
<b>C6</b>	Phénols simples et benzoquinones
<b>C6-C1</b>	Acides phénoliques
<b>C6-C3</b>	Acidehydroxy-cinnamiques, coumarinesphénylpropène,
<b>C6-C3-C6</b>	Flavonoïdes et isoflavonoïdes
<b>(C6-C3)2</b>	Lignanes et néolignanes
<b>(C15)n</b>	Tanins

Dans le présent travail, en plus des polyphénols totaux, nous avons quantifié deux classes de ces composés à savoir : les flavonoïdes et les tanins.

### II.1.1. Flavonoïdes

Ce sont des substances généralement colorées d'où leur nom tiré du latin « flavus » (Heller *et al.*, 1998; Guignard., 2000). Les flavonoïdes possèdent tous un même squelette de base à quinze atomes de carbones, ils sont constitués de deux unités aromatiques, deux cycles en C6, reliés par une chaîne en C3 (Bruneton, 1999). C'est une classe très diversifiée dont les principales sous classes des flavonoïdes sont représentées dans la figure n° 05, les sous classes se caractérisent par leurs diversités fonctionnelles autour de l'oxygénation de l'hétérocycle (Sadasivamet Thayumanavan, 2003).

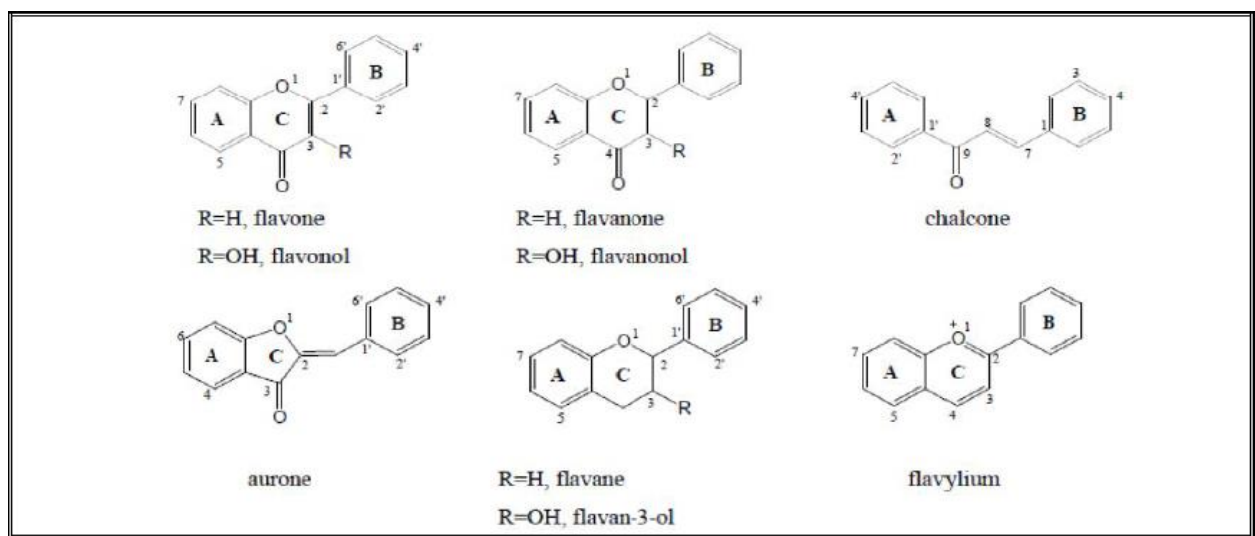


Figure n° 05. Structure des différentes sous classes des flavonoïdes (Martinez *et al.*, 2005).

### II.1.2. Tanins

Ils sont des molécules non azotées solubles dans l'eau de masse molaire entre 500-2000D (Vermerris *et al.*, 2006). Ils peuvent être subdivisés en tanins hydrolysables et en tanins condensés (Reed., 1995; Rob *et al.*, 1999; Frutos *et al.*, 2004). Les tanins hydrolysables sont des esters de glucose (Fig.06), ils peuvent être dégradés par hydrolyse chimique ou enzymatique en libèrent une partie non phénolique (le plus souvent du glucose ou de l'acide quinique) et une partie phénolique qui peut être de l'acide gallique (Macheix *et al.*, 2005). Ils sont divisés en éllagitannins et gallotannins (Collin *et Crouzet.*, 2011).

Quant aux tanins condensés ou pro-anthocyanidols (Fig.06) ils résultent de la polymérisation de molécules élémentaires de flavanes (flavanes ol-3, flavane ol-4, flavane diol -3,4) (Bruneton., 1997). En s'hydrolysant, ils libèrent des anthocyanidines (Andersen et Markham., 2006).

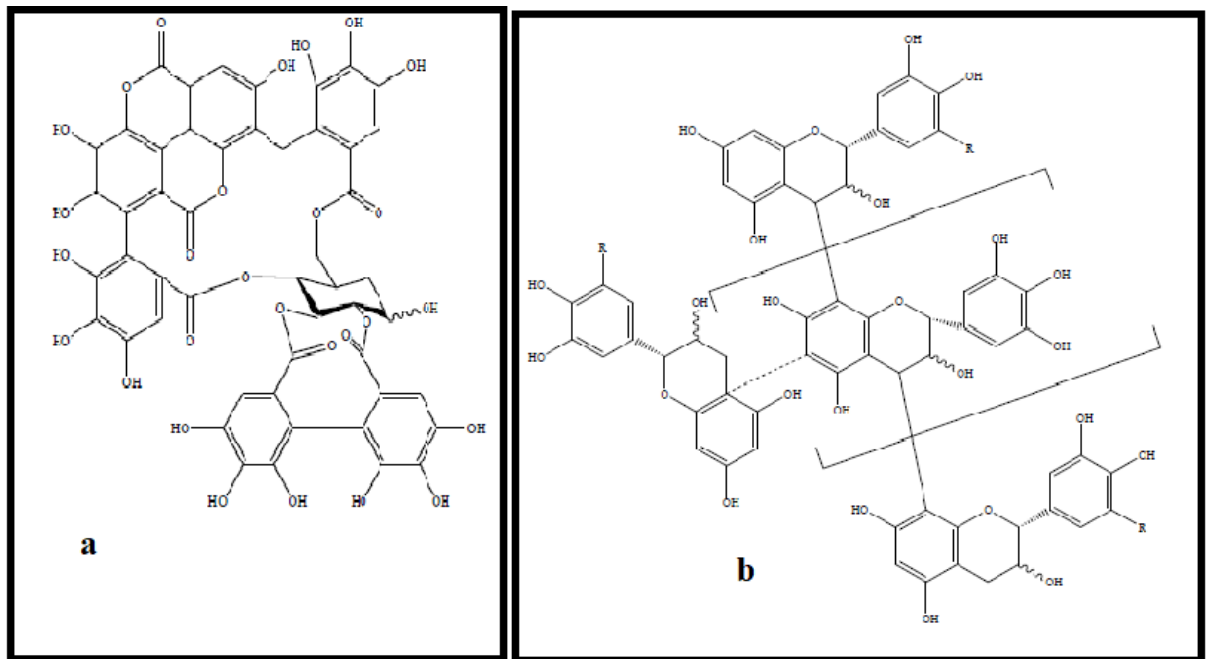


Figure n° 06. Structures des tanins : a) tanins hydrolysables (Rauha., 2001) ; b) tanins condensés (Peronny., 2005).

## II.2. Effets biologiques des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des molécules biologiquement actives, ils constituent une importante famille d'antioxydants dans les plantes et ils sont largement utilisés à des fins thérapeutiques comme vasoconstricteurs, anti-inflammatoires, antioxydants et anti-radicalaires, antimicrobiens, anti carcinogènes, anti thrombotiques analgésiques, antibactériennes, antiviraux et anti-allergènes ( Vaher et Koel, 2003; Vauzour et al ., 2010; Xia, 2011). Les polyphénols n'ont aucun effet nuisible sur la santé humaine (Bounatirou et al., 2007). De plus, la capacité d'une espèce végétale à résister aux attaques des insectes et des micro-organismes est souvent liée à son contenu en composés phénoliques (Bahorun, 1997).

### III. Antioxydants

Pour protéger le corps contre les radicaux libres, l'organisme dispose d'un complexe de défense antioxydants (**Favier, 2003**). D'après l'auteur, les antioxydants au sens large est l'ensemble de molécules susceptibles d'inhiber directement la production, de limiter la propagation ou de détruire les espèces actives de l'oxygène, ils peuvent agir en réduisant ou en dismutant ces espèces, en les piégeant pour former un composé stable, en séquestrant le fer libre ou en générant du glutathion.

On distingue deux sources d'antioxydants :

- L'une est endogène se compose principalement de trois enzymes (Fig.07) dont les réactions sont liées et elles se complètent (**Avissar et al., 1989**). D'abord, le superoxyde dismutase (SOD) qui est capables d'éliminer l'anion superoxyde par une réaction de dismutation formant avec deux superoxydes une molécule d'oxygène et une molécule de peroxyde d'hydrogène (**Zelko, 2002**). Puis, la catalase qui transforme deux molécules de peroxyde d'hydrogène, après avoir subi une réaction de Fenten, en eau et en oxygène qui sont des composés stables (**Jacques et André, 2004**). Ensuite, la glutathion peroxydase (GPx) qui est une enzyme produite de l'oxydation du cholestérol ou des acides gras (**Ganther, 1999**). Elle est utilisée pour détoxifier le peroxyde d'hydrogène ainsi que d'autres hydro-péroxydes, elle catalyse la transformation de peroxyde d'hydrogène en deux molécules d'eau (**Jacques et André, 2004**).

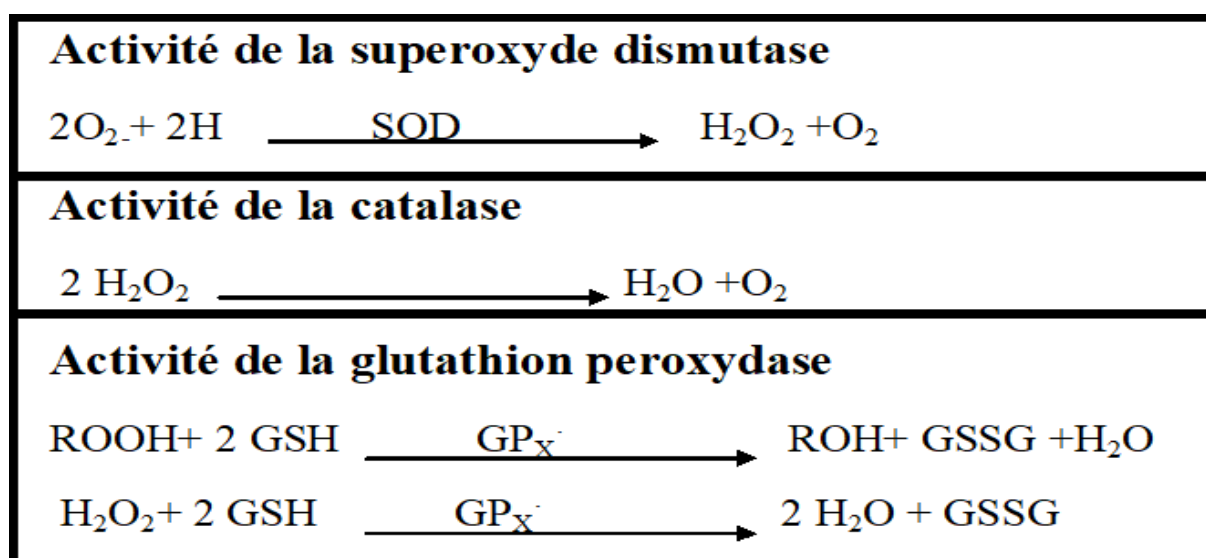


Figure n° 07. Réactions d'antioxydants endogènes (Gardès-Albert et al., 2003).

L'autre est exogène (Fig.08) apportée par l'alimentation (Favier, 2003), principalement les vitamines : En premier lieu, la vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol) qui est un antioxydant liposoluble, elle se localise entre les chaînes d'acides gras des phospholipides et les lipoprotéines. La partie active de la molécule étant la fonction phénol réductrice. Celle-ci perd facilement un atome d'hydrogène et se transforme en radical  $\alpha$ -tocophéryle, tandis que le radical peroxyde est réduit en une molécule d'hydro-peroxyde (Fig.09). De plus, l' $\alpha$ -tocophérol capte les radicaux superoxydes (sous leur forme protonée  $HO_2\cdot$ ) et les radicaux hydroxyles  $\cdot OH$ , ainsi que l'oxygène singulet  $^1O_2$  (Gardès-Albert et al., 2003).

En second lieu, la vitamine C (ascorbate) qui est une molécule hydrosoluble qualifiée d'un très bon capteur de radicaux libres oxygénés puisqu'elle réagit non seulement avec les radicaux hydroxyles  $\cdot OH$ , mais aussi avec les radicaux superoxydes  $O_2\cdot^-$ . En outre, l'ascorbate capte les radicaux peroxydes. En réagissant avec ces divers oxy-radicaux, l'ascorbate (symbolisé ici par  $AscH$ ) est oxydée en radical ascorbyle  $Asc\cdot$  qui est relativement inerte vis-à-vis des matériaux biologiques. Une propriété importante de l'ascorbate est la réparation possible de deux autres antioxydants, le glutathion et l' $\alpha$ -tocophérol (symbolisé par  $\alpha\text{-}TH$ ) à partir de leurs formes radicalaires (Fig.09). L'ascorbate est recyclée tout au moins en partie, par dismutation du radical ascorbyle (Gardès-Albert et al., 2003).

En dernier lieu, les caroténoïdes ( $\beta$ -carotène) et les polyphénols (l'acide caféique et quercétine) qui sont considérés comme de bons capteurs de radicaux hydroxyles  $\cdot OH$  et peroxydes  $RO_2\cdot$ . Ils sont donc susceptibles d'inhiber les chaînes de peroxydation lipidique, mais d'une manière moins efficace que celle de l' $\alpha$ -tocophérol. En outre, les caroténoïdes ont un rôle spécifique de capteur d'oxygène singulet  $^1O_2$ , ce qui leur permet d'exercer une protection vis-à-vis des dommages induits par les rayons ultraviolets de la lumière solaire (Gardès-Albert et al., 2003).

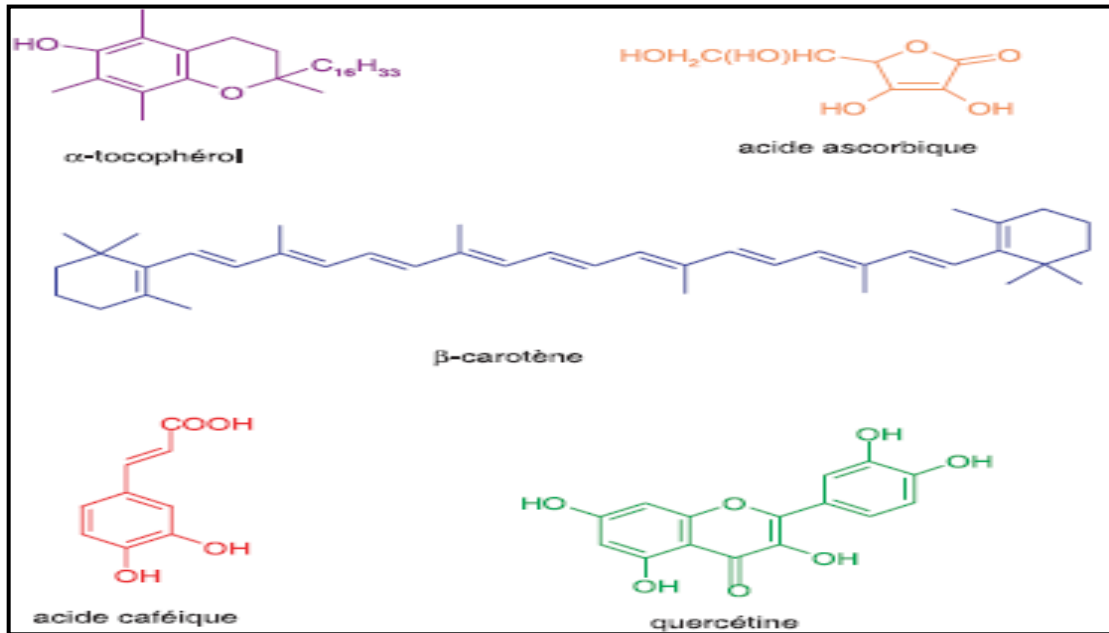


Figure n° 08. Antioxydants d'origine alimentaire:  $\alpha$ -tocophérol (vitamine E), acide ascorbique (vitamine C),  $\beta$ -carotène (famille des caroténoïdes), acide caféique et quercétine (famille des polyphénols) (Gardès-Albert et *al.*, 2003).

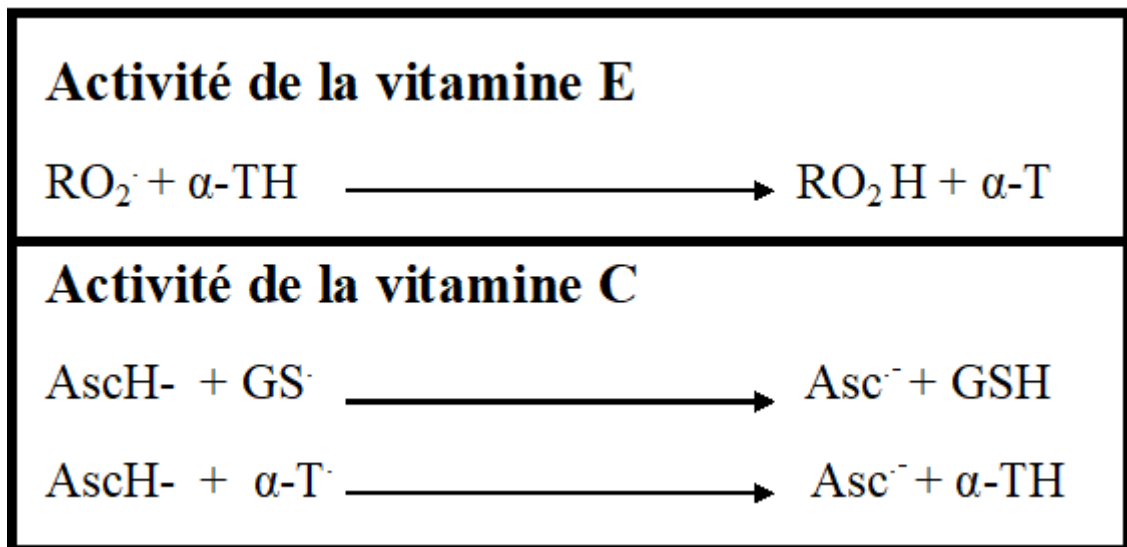


Figure n° 09. Réactions d'antioxydants exogènes (vitamines E et C) (Gardès-Albert et *al.*, 2003).

# *Matériel et méthodes*



## I. Matériel végétal

### I.1. Echantillonnage

Notre étude est réalisée sur des échantillons récoltés au niveau du Parc National de Gouraya à Bejaia (Fig. 10).



Figure n° 10. Image satellitaire de la station d'étude (Google Earth)

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) a fait l'objet de notre travail. Nous avons traité la partie aérienne de l'espèce (Fig. 11) à savoir : feuilles âgées (F1), feuilles jeunes (FJ), feuilles endommagées (Fe) (attaquées par des parasites), rameaux sans feuilles (R), gousses matures ou chaires (GM) et leurs graines (G), gousses jeunes (GJ) (immatures). Les échantillons ont été transportés dans des sacs en plastique étiqueté.



Figure n° 11. Parties de *Ceratonia siliqua* L. (photographie)

## I.2. Séchage

Les échantillons sont mis à sécher à l'air libre pendant 25 jours à l'abri de la lumière jusqu'à la stabilisation du poids.

## I.3. Broyage et tamisage

Avant l'extraction des composés phénoliques, les échantillons séchés sont passés dans un broyeur électrique de laboratoire est tamisés avec un tamis de 250 um puis conservés dans des flacons opaques et gardés au frais. La poudre obtenue est utilisée pour l'extraction des composés phénoliques.

## II. Méthodes

### II.1. Extraction des polyphénols

La méthode d'extraction utilisée dans ce travail est celle d'**Oomah (2011)** qui consiste à dissoudre 0,8 g du broyat végétal dans 32 ml d'éthanol à 80 %. Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante suivi d'une centrifugation pendant 10 min/ 3000 tours/min. Le surnageant filtré puis récupéré dans des flacons opaques qui sont conservés au frais.

#### II.1.1. Dosage des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux a été effectué avec le réactif colorimétrique Folin-Ciocalteu selon la méthode citée par **Skerget et al. (2005)**, le protocole est comme suit:

500 µl de l'extrait dilué sont mélangés avec 2500 µl de folin-ciocalteu dilué (1/10). Après agitation suivie d'une incubation de 03 mn, ensuite, 2000 µl de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7,5%) sont ajoutés. Après 5 min d'incubation dans un bain marie, la lecture des absorbances est réalisée à 760 nm. Un témoin a été préparé de la même manière en remplaçant l'extrait par 500 µl d'éthanol.

Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent d'acide gallique par gramme de matière sèche à partir de la courbe d'étalonnage. L'acide gallique est le standard le plus souvent employé dans la méthode au Folin- Ciocalteu (**Maisuthisakul et al., 2008**).

### II.1.2. Dosage des flavonoïdes

La méthode de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) citée par **Quettier-Deleu et al. (2000)** et **Chang et al. (2002)** est utilisée pour doser les flavonoïdes.

Le protocole consiste à mélanger 1000  $\mu\text{l}$  d'extrait dilué avec 1000  $\mu\text{l}$  de solution d' $\text{AlCl}_3$  (2%). Après 10 minutes d'incubation, l'absorbance est effectuée à 430 nm.

Le calcul des concentrations des flavonoïdes a été réalisé à partir d'une courbe d'étalonnage linéaire réalisée par la Quercétine à différentes concentrations dans les mêmes conditions que l'échantillon. Les résultats sont exprimés en milligrammes d'équivalent de quercétine par gramme de matière sèche (mg EQ/g).

### II.1.3. Dosage des tanins

#### II.1.3. 1. Dosage des tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables réagissent avec le chlorure ferrique et donnent une coloration bleue mesurée par spectrophotométrie (**Biaye, 2002**). 01 ml de l'extrait est ajouté à 3,5 ml de  $\text{FeCl}_3$  (0,01 M) dans HCl (0,01 M). La mesure de l'absorbance est réalisée à 660 nm. Les résultats sont exprimés en mg EAT/g.

#### II.1.3. 2. Dosage des tanins condensés

La méthode à la vanilline décrite par **Deshpande et al. (1986)** est utilisée pour le dosage des tanins condensés. Cette méthode est basée sur l'ajout d'un volume de 5 ml de vanilline HCl 24% à 01 ml de l'extrait. Après 20 min d'incubation à 30° C, l'absorbance est mesurée à 500 nm. La teneur en tanins condensés est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage obtenue avec la catéchine. Les résultats sont exprimés en (mg EC/g).

#### II.1.3.3. Dosage des pranthocyanidines

Les tanins condensés sont des composés non hydrolysables mais qui peuvent être dépolymérisés dans un milieu acide à chaud libérant ainsi le cyanidol. Ces composés sont généralement amorphes, solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques apolaires (**Quettier-Deleu et al, 2000**).

Le protocole consiste à mélanger 3000  $\mu\text{l}$  de n-butanol avec 500  $\mu\text{l}$  d'extrait dilué, puis à ajouter 100  $\mu\text{l}$  de la solution  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  à 2% préparée dans du HCl 2N. Après agitation, l'ensemble est mis au bain marie à 90C° pendant 20 min. Les absorbances sont lues à 550 nm.

Selon **Vermerris et Nicholson (2006)**, la concentration de proanthocyanidines est exprimée en équivalent de la cyanidine.

$$C = \frac{A \cdot M_m}{\epsilon \cdot l} \quad (\text{mg/ml})$$

Avec :

- **C**: la concentration de proanthocyanidines en mg/ml.
- **$\epsilon$**  : coefficient d'extinction molaire de la cyanidine ( $34700 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).
- **$M_m$**  : masse molaire de la cyanidine (égale à  $287,24\text{g/mol}$ ).
- **l**: largeur de la cuve en cm (égale à 1 cm).
- **A**: l'absorbance de l'échantillon.

## II.2. Evaluation de l'activité anti-oxydante , *in vitro*,

Quatre méthodes ont été utilisées pour l'évaluation de l'activité antioxydante.

### II.2.1. Pouvoir réducteur (FRAP)

Le pouvoir réducteur d'un extrait est associé à son pouvoir antioxydant. Cette technique est développée pour mesurer la capacité des extraits testés à réduire le fer ferrique ( $\text{Fe}^{+3}$ ) présent dans le complexe  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en fer ferreux ( $\text{Fe}^{+2}$ ) (**Zubia et al., 2007**).

La méthode utilisée est celle décrite par **Zubia et al. (2007)** qui stipule à mélanger 1 ml d'extrait avec 2,5 ml du tampon phosphate (0,2M, pH 6,6) et 2,5 ml de ferricyanure de potassium ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) à 1%. Le mélange est incubé dans un bain marie pendant 20min à  $50^\circ\text{C}$ . 2,5 ml de cette solution est mélangée avec 2,5 ml d'acide trichloracétique (TCA) à 10%, puis l'ensemble est centrifugé pendant 10 min. Dans un tube à essais, une fraction de 2,5 ml à partir du surnageant est mélangée avec 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à 0,1%. L'absorbance du mélange ainsi obtenu est mesurée à 700 nm après 10 min d'incubation à température ambiante. Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent BHA.

### II.2.2. Test de Piégeage du radical libre DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl)

Le DPPH se caractérise par sa capacité à produire des radicaux libres stables. Cette stabilité est due à la délocalisation des électrons libres au sein de la molécule (**Brand-Williams et al., 1995**).

Le test de DPPH est réalisé selon le protocole décrit par **Bektas et al. (2005)** dans lequel 50 µl de chaque extrait sont ajoutés à 2500 µl d'une solution de DPPH. Après 30 minutes d'incubation à l'obscurité et à température ambiante, l'absorbance est lue à 517 nm.

Deux standards ont été préparés pour la comparaison des résultats dont BHA, acide ascorbique. L'inhibition du radical libre de DPPH en pourcentage (I %) a été calculée de la manière suivante:

$$I \% = [(A \text{ témoin} - A \text{ échantillon}) / A \text{ témoin}] \times 100$$

### II.2.3. Test de piégeage du radical libre ABTS

L'ABTS est un radical libre de coloration bleu-vert. Il se réduit en ABTS d'une coloration transparente par piégeage d'un proton par l'antioxydant (**Re et al., 1999**). Ces derniers ont décrit le protocole suivant : 2 ml de la solution d'ABTS sont ajoutés à 200 µl d'extrait, le mélange est agité puis incubé à l'obscurité pendant 7 min. Les absorbances des différents extraits sont déterminées à 734 nm. Le standard de référence utilisé pour évaluer l'activité antioxydante est le BHA. Le pourcentage de l'activité scavenging de l'ABTS de chaque extrait a été calculé comme suit :

$$\% \text{ de l'activité scavenging de l'ABTS}^{+\cdot} = [(A_C - A_T) / A_C] \times 100$$

- AC : Absorbance du contrôle.
- AT : Absorbance du test.

#### II.2.4. Chélation du fer ferreux

Dans le test de chélation des ions  $Fe^{2+}$ , la ferrozine réagit avec les ions bivalents pour former un complexe violet très soluble dans l'eau. En présence d'agents chélateurs, la formation de ce complexe aboutit à une diminution de la couleur (**Huang et al., 2005**).

La chélation du fer ferreux a été estimée selon le protocole de **Wang et al. (2009)** modifiée. Un volume de 200  $\mu$ l d'extrait a été initialement mélangé avec 100  $\mu$ l de  $FeCl_2$  à 2 mM. Le mélange est agité puis incubé pendant 2min (première lecture à 562 nm) puis 40  $\mu$ l de la Ferrozine à 5 mM sont ajoutés au mélange et laissés réagir pendant 10 min à température ambiante et à l'obscurité. Une deuxième lecture des absorbances est faite à 562 nm contre un blanc préparé sans ferrozine. Le standard EDTA est utilisé comme chélateur de référence. Le pourcentage de chélation du fer est calculé selon l'équation suivante :

$$\% \text{ Chélation} = \frac{[(\text{Abs C}) - (\text{Abs Ech})]}{\text{Abs B}} \times 100$$

**Abs C** : Absorbance du contrôle. **Abs Ech** : Absorbance d'échantillon. **Abs B** : Absorbance du blanc

### III. Analyses statistiques

Toutes les manipulations (dosages et tests l'activité antioxydante) ont été réalisées en trois répétitions, les résultats sont exprimés en Moyenne  $\pm$  Ecart type. Les résultats obtenus sont soumis à une analyse statistique en utilisant le logiciel XLSTAT (version 2023). Une analyse de la variance et un test de Tukey ont été effectués pour la comparaison des moyennes entre les extraits des différents échantillons, au niveau des différents dosages et des tests de l'activité antioxydante. De plus, des éventuelles corrélations, entre les différents dosages et les activités antioxydantes testées, ont été mises en évidence par le test de corrélation de Pearson.

*Résultats et  
discussion*

## I. Analyses quantitatives des composés phénoliques

### I.1. Dosage des polyphénols totaux

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure n°12 qui indique que la quantité des polyphénols totaux dans les extraits des feuilles est relativement très grande par rapport aux autres extraits (F1=68,85±22,60 mg EAG /g MS; FJ=51,59±6,77 mg EAG/g MS; Fe=37,85±0,98 mg EAG /g MS), contrairement aux gousses matures (GM= 4,09±0,37mg EAG/g Ms) qui ont présenté la teneur la plus faible.

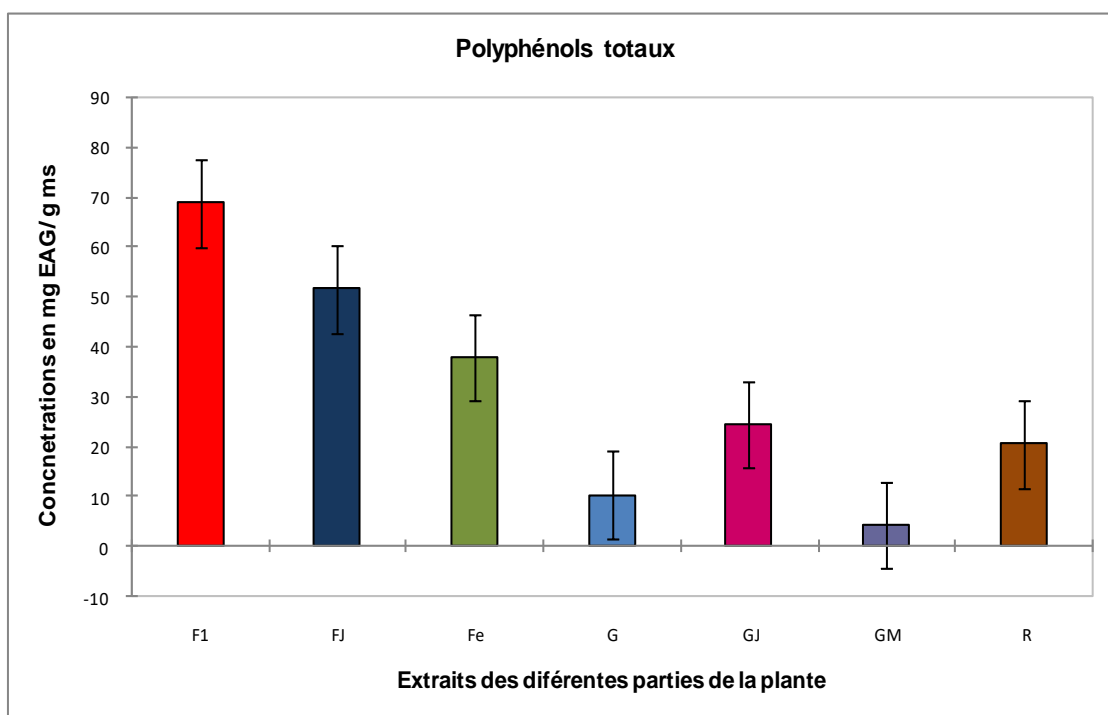


Figure n°12. Teneurs en polyphénols totaux dans les extraits des différentes parties de *Ceratonia siliqua* L. (F1 : feuilles âgées ; FJ : feuilles jeunes ; Fe : feuilles endommagées ; G : graines ; GJ : gousses jeunes ; GM : gousses mûres ; R : rameaux)

Les résultats trouvés sont beaucoup plus supérieurs à ceux trouvés par **Dallali et al. (2017)** qui ont montrés dans les extraits des feuilles du caroubier de la Tunisie des valeurs qui varient de 2,50 à 6,45 mg EAG/g MS.

De plus, les résultats que nous avons obtenus sont supérieurs aussi à ceux **d'Owen et al. (2003)** qui sont évalués à 3,94mg/g MS dans les extraits des fibres du *Ceratonia siliqua* de l'Allemagne.



**Avallone et al. (1997)** ont rapportés la valeur de 19 mg/g de MS dans les extraits des gousses du caroubier de l'Italie, alors que dans notre travail on n'a obtenue une teneur de 10,25 mg EAG/g MS.

D'autre part, les résultats obtenus sont comparables à ceux indiqués par **Carbos et al. (2018)** qui ont travaillé sur les extraits de la poudre commerciale, où ils ont montré que les extraits de *Ceratonia siliqua* L. contiennent des teneurs plus élevées en composés phénoliques.

Par ailleurs, les résultats trouvés sont inférieurs à ceux des extraits de la caroube de l'Égypte et de Chypre (99,30 mg/g ; de 70,14 à 129,33 mg GAE/g) rapportés respectivement par **Hussein et al. (2011)** et **Atalanti et al. (2021)**.

En ce qui concerne la comparaison des résultats obtenus dans les extraits des autres parties de la plante, les résultats obtenus dans les extraits des graines (10,22± 2,24mg EAG/g MS) sont supérieurs à ceux indiqués dans l'étude d'**El Kahkahi et al. (2015)** dans laquelle la concentration des polyphénols totaux est de 3,74 mg/g pour les graines de la caroube récoltée à Fès (Maroc).

La variation des teneurs est probablement due à plusieurs facteurs qui sont liés soit aux processus d'extraction, au type de solvant, au degré de maturation et à la méthode de traitement tel qu'il a été confirmé par **Ydjedd et al. (2017)** qui ont constaté que le contenu phénolique varie selon la nature des extraits et le stade de maturation, dans leurs résultats les extraits de l'acétone aqueux à 70 % et les extraits d'acétate d'éthyle contenaient les teneurs les plus élevées en phénols.

Soit aux facteurs liés à l'origine géographique, et aux conditions climatiques (la température, les précipitations et l'exposition au soleil) qui affectent la biosynthèse des composés phénoliques (**Ben Othmen et coll, 2019**). Cela a été démontré dans l'étude faite par **Amira et al. (2022)** sur la pulpe de caroube prélevée dans dix régions situées au Maroc où ils ont trouvé que les teneurs en polyphénols totaux varient considérablement selon la région de collecte.

Le test de signification de Tukey pour le dosage des polyphénols totaux a montré la présence des différences significatives entre quelques extraits, au niveau de signe de signification  $\alpha=0,05$  (**Tab.III**)

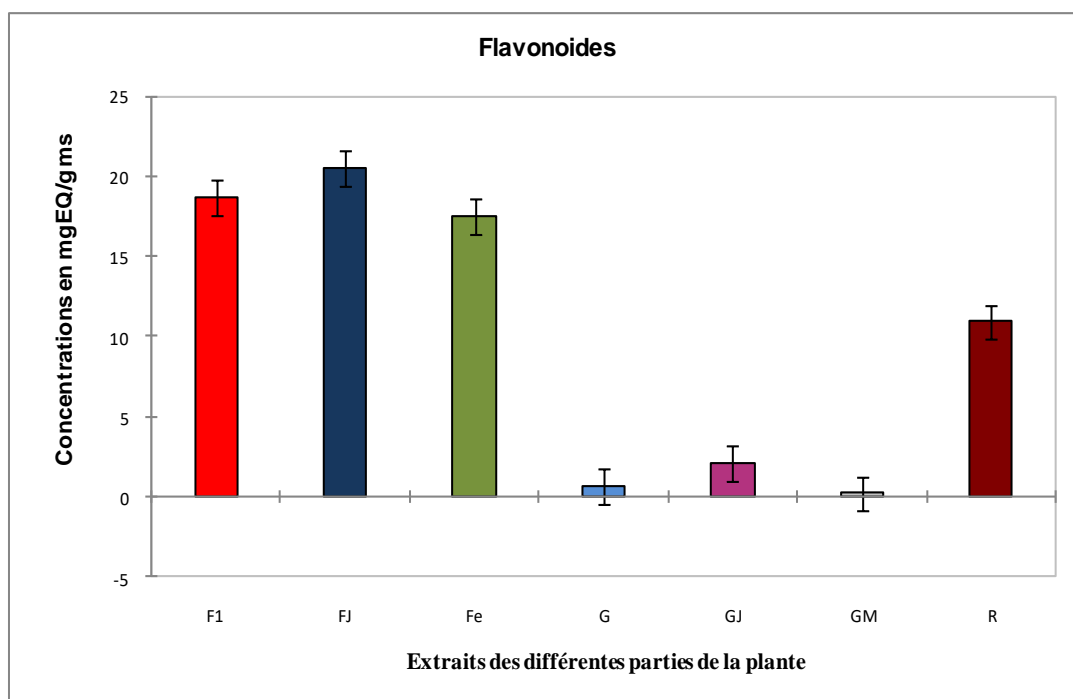
Tableau III. Résultats de test de signification de Tukey.

Contraste	Pr > Diff	Significatif	Contraste	Pr > Diff	Significatif
F1 vs GM	<0,0001	***	FJ vs GM	0,000	***
F1 vs G	<0,0001	***	FJ vs G	0,001	**
F1 vs R	0,000	***	FJ vs R	0,013	*
F1 vs GJ	0,001	**	FJ vs GJ	0,032	*
F1 vs Fe	0,013	*	Fe vs GM	0,007	**
			Fe vs G	0,030	*

### I.2. Dosage des flavonoïdes

Les résultats du dosage des flavonoïdes sont illustrés dans la figure n°

13.



**Figure n° 13. Teneurs en flavonoïdes dans les extraits des différentes parties de *Ceratonia siliqua* L.**

De la figure n° 13, les extraits des graines et des gousses matures présentent les concentrations les plus basses (G=0,63±0,02 mg EQ/g MS; GM= 0,19±0,005 mg EQ/g MS) tandis que ceux des feuilles ont les teneurs les plus élevées (F1=18,76± 0,84 mg EQ/g MS ; FJ= 20,60 ± 2,02mg EQ/g MS; Fe= 17,52±0,67 mg EQ/g MS).

Les résultats dans les extraits des graines sont légèrement élevés à ceux de l'étude de **Fidan et al. (2020)** qui ont indiqué une faible teneur en flavonoïdes 0.30 mg /g dans les graines de la caroube de la Turquie. Ainsi, **El Kakhahi et al. (2015)** qui ont travaillé sur les graines de caroube du Maroc ont rapportés des quantités de flavonoïdes (varie de 0,21 à 0,26 mg /g de MS) leurs résultats sont inférieurs à ceux obtenus dans notre travail (0,63 mg EQ /g MS).

Toutefois, les résultats que nous avons obtenus dans l'extrait des feuilles sont supérieurs à ceux de **Ydjedd et al. (2007)** estimés dans les extraits des feuilles (7,42 mg EQ/g de MS) de caroubier de Bejaia (Algérie). Cependant ils sont inférieurs à ceux des feuilles (276,51 mg EC/100 g MS) du caroubier de Kairouan étudiés par **Amira et al. (2022)**.

Par ailleurs la différence observée dans la comparaison des résultats pourrait s'expliquer aussi, en plus des éventuelles causes citées dans la partie polyphénols totaux, par le traitement thermique des échantillons, ce facteur de variation a été démontré dans l'étude de **Georgia et al. (2023)** qui ont constaté que le traitement thermique des échantillons a eu un impact positif et significatif sur leur composition. En particulier, le grillage de la pulpe de caroube et de la poudre a augmenté les concentrations des composés flavonoïdes.

Le test de signification de Tukey a montré que les teneurs en flavonoïdes, dans quelques extraits, présentent des différences significatives, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$  (**Tab.IV**).

**Tableau IV. Résultats de test de signification de Tukey**

Contraste	Pr > Diff	Significatif	Contraste	Pr > Diff	Significatif
<b>FJ vs GM</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	F1 vs R	<b>&lt;0,0001</b>	***
<b>FJ vs G</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	Fe vs GM	<b>&lt;0,0001</b>	***
<b>FJ vs GJ</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	Fe vs G	<b>&lt;0,0001</b>	***

<b>FJ vs R</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	Fe vs GJ	<b>&lt;0,0001</b>	***
<b>FJ vs Fe</b>	<b>0,011</b>	*	Fe vs R	<b>&lt;0,0001</b>	***
<b>F1 vs GM</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	R vs GM	<b>&lt;0,0001</b>	***
<b>F1 vs G</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	R vs G	<b>&lt;0,0001</b>	***
<b>F1 vs GJ</b>	<b>&lt;0,0001</b>	***	R vs GJ	<b>&lt;0,0001</b>	***

### I.3. Dosage des tanins condensés

Pour les résultats du dosage des tanins condensés (Fig. 14), nous avons constaté que les extraits des graines, ceux des gousses jeunes et ceux des gousses matures ont fourni les teneurs les plus faibles (G= 9,35±2,51; GJ= 8,11±0,53; GM= 7,66±1,19 mg EC/g MS) contrairement aux extraits des feuilles qui enregistrent toujours les quantités les plus élevées (F1=31,84± 3,73; FJ= 26,47±0,17; Fe=30,94±1,05 mg EC/g MS).

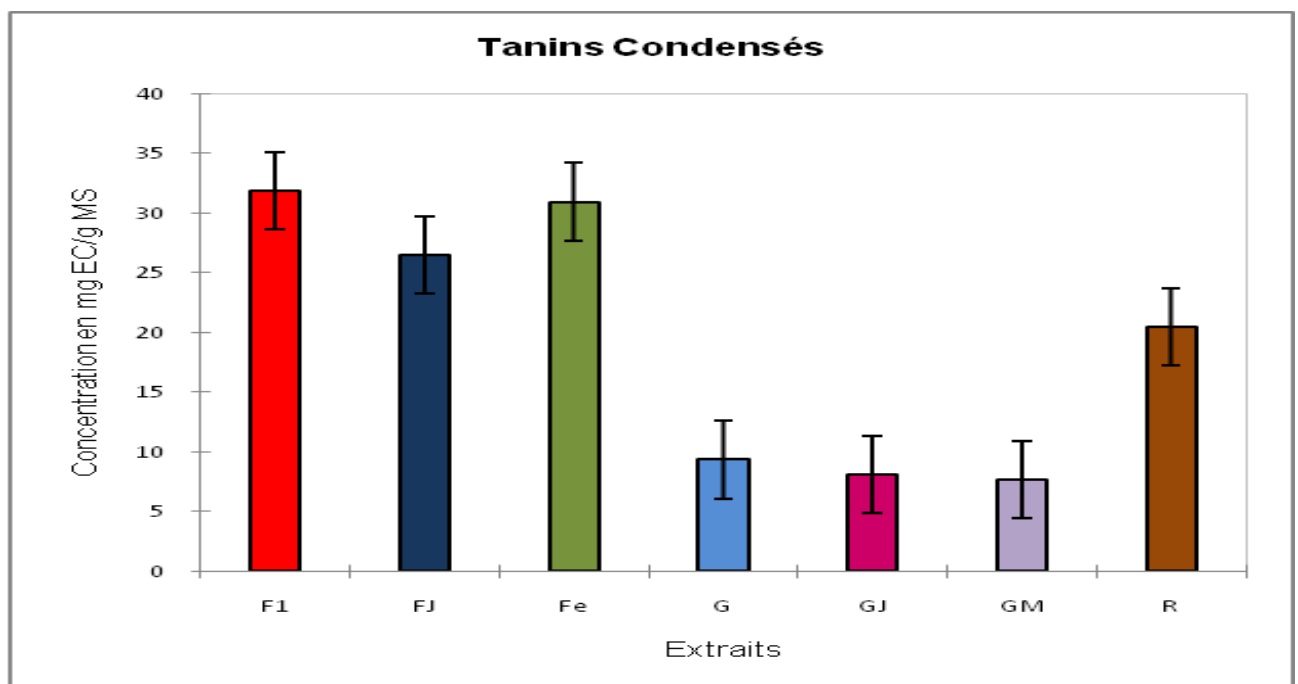


Figure n° 14. Teneurs des tanins condensés dans les extraits des différentes parties de *Ceratonia siliqua* L.

Les résultats corroborent, sur le fait que les extraits des graines et des gousses ont moins de tanins condensés par rapport aux feuilles, avec ceux de **Goulas et al. (2016)** qui ont indiqué que les gousses du caroubier contiennent une teneur faible de tanins condensés (2,75

mg/g) par rapport aux graines (16,2 mg/g). Selon les auteurs, les feuilles sont les plus riches en en tanins condensés.

D'autre part, les résultats dans les extraits des gousses sont supérieurs à ceux trouvés par **Avallone et al. (1997)** (2.46mg/g) et **ElBouzdoudi et al. (2016)** (entre 0,24 à 0,68 mg/g) respectivement des les extraits de gousse du caroubier de l'Italie et du caroubier provenant du Maroc. Le même constat pour nos résultats trouvés dans les extraits des gousses sont élevés à ceux déterminés par **Basharat et al. (2023)** dans les extraits de gousses du caroubier du Pakistan (2,75 mg/ g).

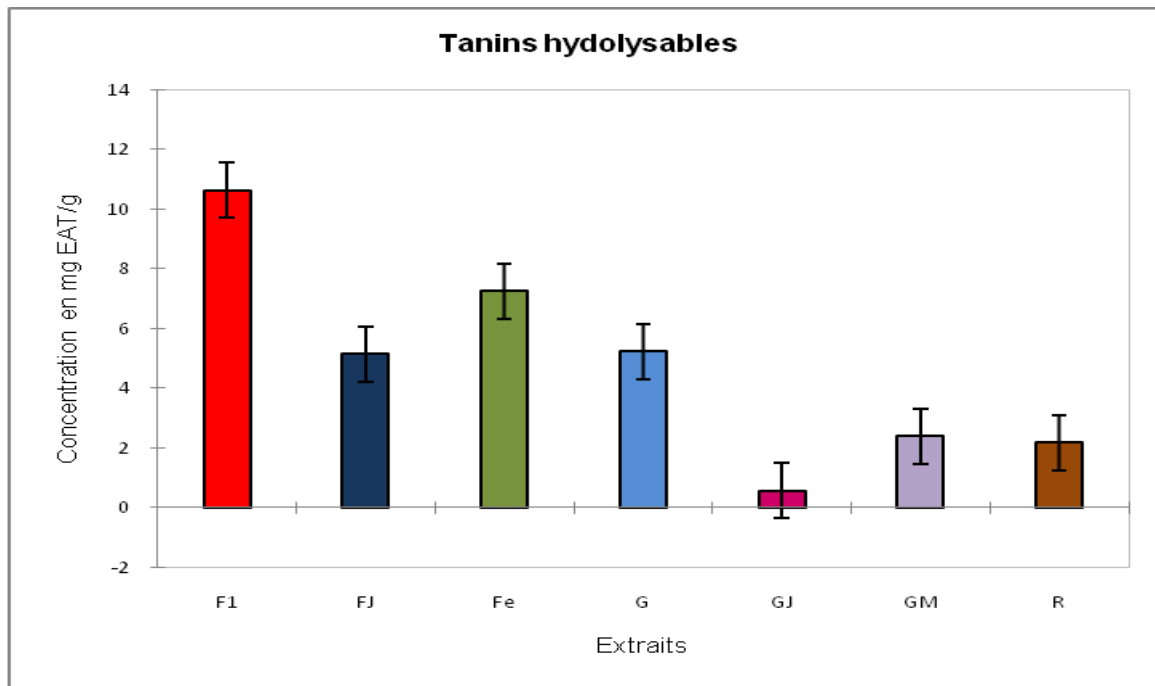
Le test de signification de Tukey pour les tanins condensés, a indiqué des différences significatives entre quelques extraits, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$  (**Tab. V**).

**Tableau V. Résultats de test de signification de Tukey**

Contraste	Pr > Diff	Significatif	Contraste	Pr > Diff	Significatif
<b>F1 vs GM</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>	<b>Fe vs R</b>	<b>0,004</b>	<b>**</b>
<b>F1 vs GJ</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>	<b>FJ vs GM</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>
<b>F1 vs G</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>	<b>FJ vs GJ</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>
<b>F1 vs R</b>	<b>0,002</b>	<b>**</b>	<b>FJ vs G</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>
<b>Fe vs GM</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>	<b>R vs GM</b>	<b>0,001</b>	<b>**</b>
<b>Fe vs GJ</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>	<b>R vs GJ</b>	<b>0,001</b>	<b>**</b>
<b>Fe vs G</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>***</b>	<b>R vs G</b>	<b>0,002</b>	<b>**</b>

#### **I.4.Dosage des tanins hydrolysables**

La figure n°15 décrit les résultats quantifiés lors du dosage des tanins hydrolysables dans laquelle nous avons constaté que la concentration des tanins hydrolysables dans l'extrait des gousses jeunes est le plus pauvre GJ= 0,56±0,03 mg EAT/g MS, contrairement à l'extrait F1 qui a enregistré la teneur la plus élevée (F1=10,63±3,73 mg EAT/g MS).



**Figure n° 15. Teneurs des tanins hydrosolubles dans les extraits des différentes parties de *Ceratonia siliqua* L.**

La teneur en tanins hydrolisables obtenue pour les gousses jeunes dans notre travail est similaire à celle décelée par **Goulas et al. (2016)** et **Basharat et al. (2023)** qui ont indiqués une valeur estimée à 0,95 mg/g dans les extraits des gousses de *Ceratonia siliqua* L. de Chypre et du Pakistan.

Mis à part les résultats de l'extrait des gousses jeunes, tous les autres résultats de notre travail sont beaucoup supérieurs à ceux quantifiés par **El Kahkahi et al. (2015)** dans les extraits de la pulpe et des graines de la caroube des différentes régions du Maroc, leurs résultats varient entre 0,4 à 0,7 mg/g. De plus, la teneur que nous avons estimée dans l'extrait des graines ( $5,22 \pm 0,31$  mg EAT/g MS) est très élevée à ceux rapportés par **Fadel el al. (2017)** et **Basharat et al. (2023)** qui ont obtenu respectivement des valeurs égales à 0.88 mg/g et à 2,98 mg/g dans les extraits des graines de *Ceratonia siliqua* L. de la Turquie et du Pakistan.

En effet, les variations des résultats observées seront probablement dues à de nombreux facteurs notamment les facteurs climatiques et environnementaux (température, altitude, ensoleillement et précipitation), la zone géographique, la sécheresse et les éventuelles maladies qui peuvent toucher l'arbre (**Ebrahimi et al., 2008; Andarwulan et al., 2010**) ou aussi la période de collecte des échantillons et le stade de développement de la plante (**Miliauskas et al., 2004**).

Le test de signification de Tukey a montré que les tanins hydrolysables présentent des différences significatives entre quelques extraits, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$ , (Tab.VI).

Tableau VI. Résultats de test de signification de Tukey

Contraste	Pr > Diff	Significatif	Contraste	Pr > Diff	Significatif
F1 vs GJ	<0,0001	***	Fe vs FJ	0,047	*
F1 vs R	<0,0001	***	G vs GJ	<0,0001	***
F1 vs GM	<0,0001	***	G vs R	0,003	**
F1 vs FJ	<0,0001	***	G vs GM	0,005	**
F1 vs G	<0,0001	***	FJ vs GJ	<0,0001	***
F1 vs Fe	0,001	**	FJ vs R	0,003	**
Fe vs GJ	<0,0001	***	FJ vs GM	0,007	**
Fe vs GM	<0,0001	***			

### I.5.Dosage des prothocyanidines

Les résultats du dosage des prothocyanidines sont schématisés dans la figure n°16 qui indique que tous nos extraits sont très pauvres en ces composés, dont la valeur la plus élevée est estimée à  $0,00033 \pm 3,51 \times 10^{-5}$  mg EC/g MS et elle est enregistrée dans l'extrait des feuilles F1. Les extraits des gousses matures et ceux des graines sont les plus pauvres (GM=  $0,000057 \pm 2,45 \times 10^{-5}$ ; G=  $0,000069 \pm 2,07 \times 10^{-5}$  mg EC/g MS).

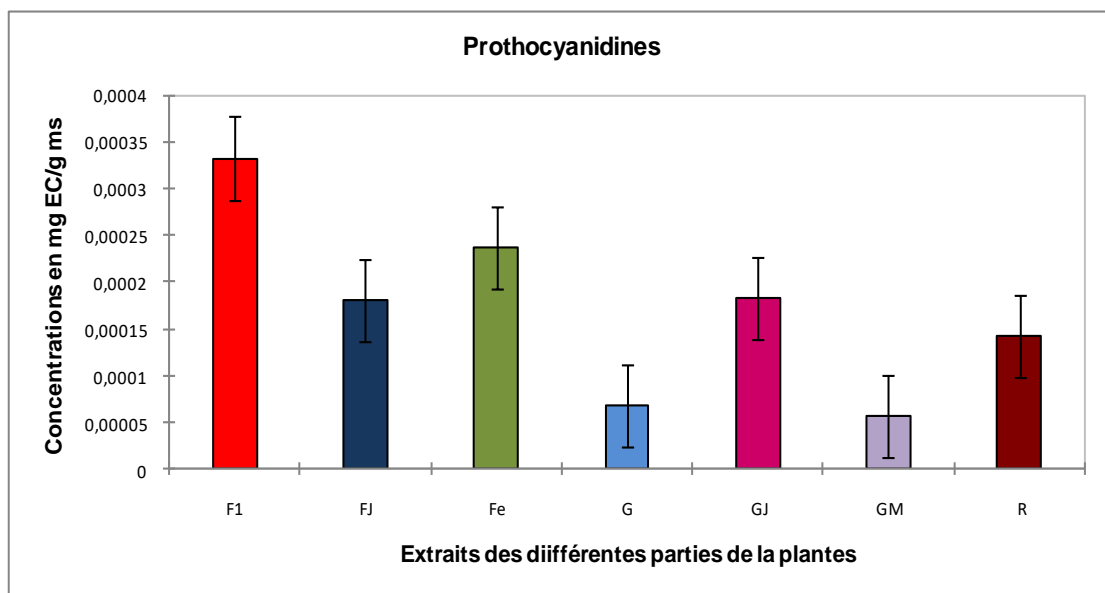


Figure n° 16. Teneurs des pronathocyanidines dans les extraits des différentes parties de *Ceratonia siliqua* L.

Les résultats trouvés sont trop inférieurs à ceux de **Kumazawa et al. (2002)** qui ont déterminé une valeur de 1,36 g/100g dans l'extrait des gousses du caroubier de la Grèce et aussi de ceux d'**Anna et al. (2021)** qui ont trouvé des différentes teneurs qui varient de 3,37 jusqu'à 20,12 mg/g en fonction de la température de séchage, les auteurs ont travaillé sur la poudre de *Ceratonia siliqua* L. de Chypre.

Cependant, peu d'études ont été réalisées afin d'évaluer le taux des prothocyanidines contenu dans la caroube.

Le test de signification de Tukey réalisé pour les proanthocyanidines, a révélé des différences significatives entre quelques extraits, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$ , (Tab.VII).

**Tableau VII. Résultats de test de signification de Tukey**

Contraste	Pr > Diff	Significatif	Contraste	Pr > Diff	Significatif
<b>F1 vs GM</b>	<0,0001	***	<b>Fe vs GM</b>	0,000	***
<b>F1 vs G</b>	<0,0001	***	<b>Fe vs G</b>	0,001	**
<b>F1 vs R</b>	0,000	***	<b>GJ vs GM</b>	0,009	**
<b>F1 vs FJ</b>	0,002	**	<b>GJ vs G</b>	0,020	**
<b>F1 vs GJ</b>	0,002	**	<b>FJ vs GM</b>	0,012	*
			<b>FJ vs G</b>	0,024	*

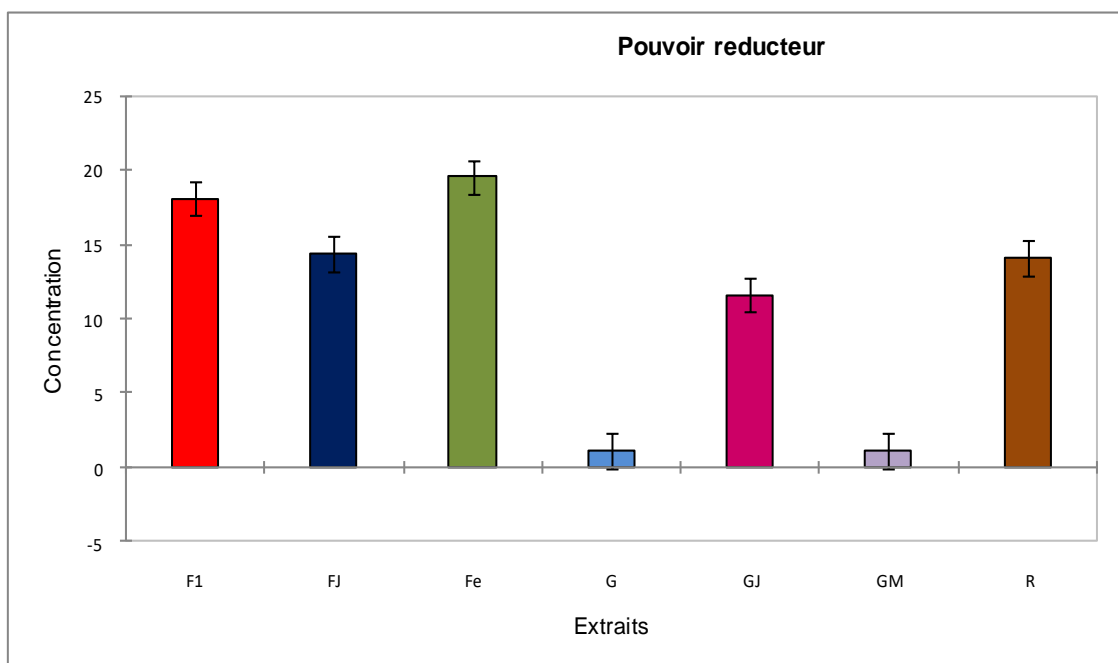


## II. Analyses des activités antioxydantes

Pour rechercher des éventuelles activités antioxydantes, *in vitro*, des extraits utilisés dans notre travail, nous avons réalisé quatre tests à savoir : la réduction de fer par FRAP (pouvoir réducteur), le piégeage de radical DPPH, le piégeage de radical ABTS et la chélation de fer.

### II.1. Dosage du pouvoir réducteur (FRAP)

Le pouvoir réducteur est exprimé en mg équivalent BHA, les différentes teneurs des extraits sont présentées dans la figure n°17.



**Figure n°17. Pouvoir réducteurs dans les différentes partie de *Ceratonia siliqua* L. (F1 :feuilles âgée; FJ: feuilles jeunes; Fe: feuilles endommagées; G: graines; GJ: gousses jeunes; GM: gousses matures; R; rameaux).**

Les résultats mentionnés dans la figure n° 17 indiquent que les extraits de F1 et ceux de Fe ont les teneurs les plus élevées (F1= 18,13±1,80 ; Fe= 19,55±1,51mg EBHA/g MS), contrairement aux extraits des gousses matures et ceux des graines qui contiennent les teneurs les plus faibles (GM= 1,06±0,02 ; G= 1,09±0,006 mg EBHA/g MS).

**Assia et al. (2021)** ont obtenu des teneurs (varient de 0,29 à 0,65) dans l'extrait des gousses du Maroc, leurs valeurs sont inférieurs à celles rapportées dans notre travail.

D'autre part, l'étude faite par **Carbas et al. (2021)** sur l'activité antioxydante de deux espèces de la famille des fabacées leur a permis de déterminer que le pouvoir réducteur chez *Ceratonia siliqua* L. était plus important que ceux de *Prosopis spp.* Selon **Makris et Kefalas (2004)**, cette importante activité antioxydante des extraits de la caroube est due à leur forte teneur en flavonoïdes.

Le test de corrélation de Pearson (**Tab. XII**) a indiqué une forte corrélation positive et significative ( $r=0,842$ ) entre les flavonoïdes et le pouvoir réducteur et aussi entre les tanins condensés et le pouvoir réducteur ( $r=0,840$ ). De même pour les polyphénols mais avec un coefficient inférieurs ( $r= 0,745$ ).

En effet, plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur le résultat de l'activité antioxydante, *in vitro*, à l'exemple de la température et la durée de macération tel qu'il a été démontré dans l'étude de **Rodríguez-Solana et al. (2018)**.

D'autre part , **El Khamlichia et al. (2017)** ont étudié le pouvoir réducteur d'un extrait méthanolique et des extraits d'acétate d'éthyle des graines de *Calycotome villosa*, appartenant à la famille des Fabacées, leurs résultats montrent que les extraits du méthanol avaient des valeurs plus élevées par rapport aux extraits de l'acétate d'éthyle.

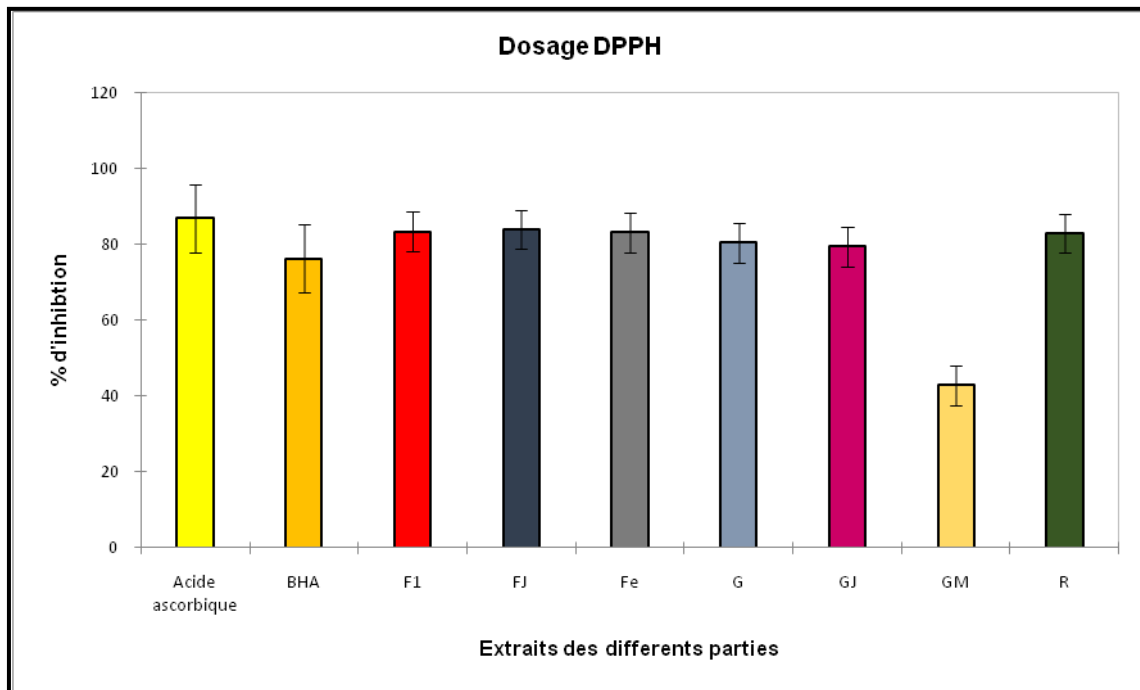
Le test de signification de Tukey a montré que l'activité antioxydante par la réduction de fer présentent des différences significatives, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$ , entre les différents extraits de *Ceratonia siliqua* L. (**Tab.VIII**)

**Tableau VIII. Résultats du test de signification de Tukey**

Contraste	Pr >Diff	Significatif	Contraste	Pr >Diff	Significatif
Fe vs GM	<0,0001	***	F1 vs FJ	0,004	**
Fe vs G	<0,0001	***	FJ vs GM	<0,0001	***
Fe vs GJ	<0,0001	***	FJ vs G	<0,0001	***
Fe vs R	<0,0001	***	FJ vs GJ	0,040	*
Fe vs FJ	0,000	***	R vs GM	<0,0001	****
F1 vs GM	<0,0001	****	R vs G	<0,0001	***
F1 vs G	<0,0001	***	GJ vs GM	<0,0001	***
F1 vs GJ	<0,0001	***	GJ vs G	<0,0001	***
F1 vs R	0,002	**			

## II.2. Dosage de l'activité anti-radicalaire DPPH

Les résultats de test de DPPH ont été comparés à deux standards de référence (Acide Ascorbique et BHA), les différents résultats sont illustrés dans la figure n°18.



**Figure n° 18. Pourcentage d'inhibition de l'activité anti-radicalaire DPPH dans les différentes partie de *Ceratonia siliqua* L. (F1: feuilles âgées ; FJ : feuilles jeunes ;Fe :feuilles endommagées; G: graines; GJ: gousses jeunes; GM: gousses matures; R: rameaux)**

On constate d'après la figure, au dessus, que huit extraits ont un pourcentage d'inhibition presque identique (80%) sauf pour les gousses matures qui ont présenté le taux le plus faible qui est de 42,73 %. Rappelons que les extraits des gousses matures sont les extraits qui ont enregistré les teneurs les plus faibles en polyphénols totaux et en flavonoïdes. Et ceci a été démontré par **Mariod et al. (2009)** et **Locatelli et al. (2010)** qui ont indiqué que l'activité anti-radicalaire est corrélée avec le taux des polyphénols et des flavonoïdes dans les extraits des plantes. D'ailleurs, les résultats du test de corrélation de Pearson (**Tab.XII**) ont décelé une forte corrélation positive et significative ( $r=0,825$ ) entre les flavonoïdes et le pouvoir réducteur.

De plus, **Ydjedd et al. (2017)** et **Dallali et al. (2018)** ont démontré que la capacité antioxydante varie selon la nature des extraits et le stade de maturation de la partie utilisée.

Afin d'évaluer la capacité anti oxydante des extraits testés, nous avons comparé par rapport à l'activité des antioxydants synthétiques (acide ascorbique, BHA). Ainsi, le standard acide ascorbique présente une activité estimée à 86,76% qui est presque similaire aux pourcentages fournis par les extraits (F1; FJ; Fe; R; GJ; G) à l'exception des extraits des gousses matures qui ont noté la moitié du pourcentage, hors, le BHA présente une valeur de 76,15% qui inférieure à tout les extraits sauf l'extrait de GM.

Les résultats trouvés pour les gousses matures se concordent avec ceux révélés dans les travaux de **Custodio et al. (2011)**, **Amessis-Ouchemoukh et al. (2017)** **Rodríguez-Solana et al. (2018)** et **Lozzi et al. (2021)** qui sont estimés respectivement de 45.5 à 89.40% ;83% ; 60 à 88% et de 40 à 90%. Alors que pour les résultats de l'activité des autres extraits, de ce travail, sont supérieurs aux leurs.

D'autre part, **Kumazawa et al. (2002)** ont indiqué que l'activité anti-oxydante des extraits phénoliques de la caroube de la Grèce est de 13%. Le pourcentage rapporté est nettement inférieur aux nôtre.

En outre, **Carbos et al. (2019)** ont comparé l'activité anti-radicalaire DPPH de la farine commerciale de deux espèces *Ceratonia siliqua* L. et *Prosopis spp* issues du Portugal, ils ont observé que la farine de *Ceratonia* possède une activité plus fort par rapport à *Prosopis*.

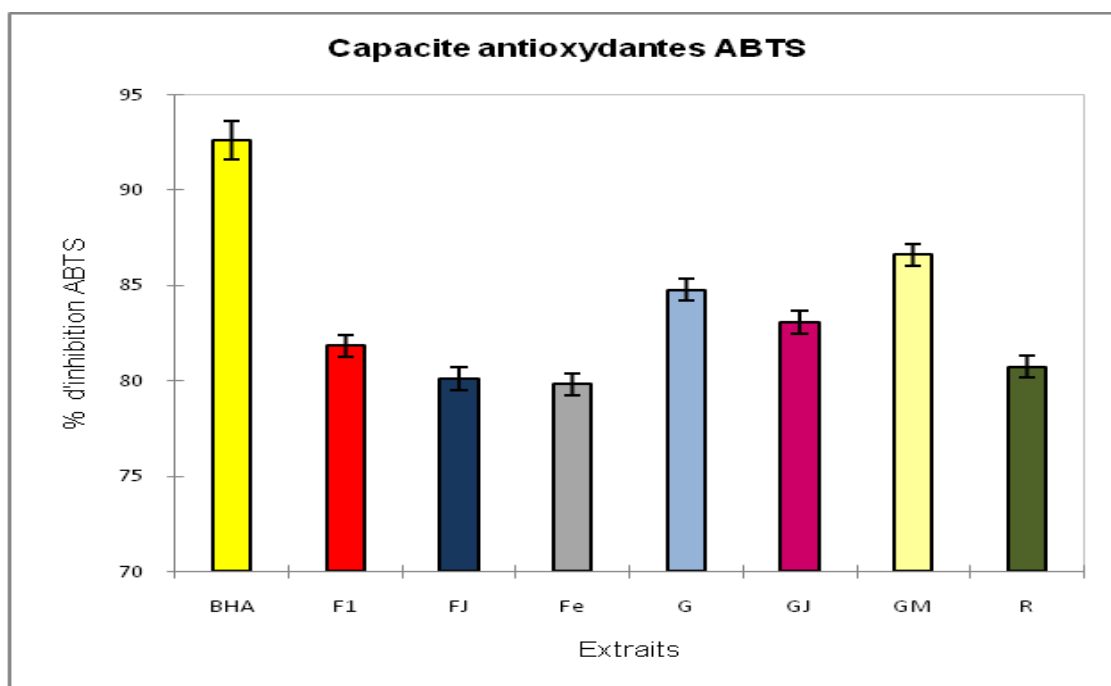
Le test de signification de Tukey a montré que le pourcentage d'inhibition de l'activité anti-radicalaire DPPH présentent des différences significatives, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$ , d'une part entre les gousses matures et quelques extraits et de l'autre part entre le standard et les gousses matures (**Tab.IX**).

**Tableau IX. Résultats du test de signification de Tukey**

Contraste	Pr >Diff	Significatif	Contraste	Pr >Diff	Significatif
A .Ascorbique vs GM	<0,0001	***	R vs GM	<0,0001	***
FJ vs GM	<0,0001	***	G vs GM	<0,0001	***
F1 vs GM	<0,0001	***	GJ vs GM	<0,0001	***
Fe vs GM	<0,0001	***	BHA vs GM	0,000	***

### II.3. Dosage de la capacité antioxydant ABTS

La figure n°19 présente les résultats de test de piégeage du radical ABTS, de la quelle nous avons constaté que les pourcentages d'inhibition exprimés dans les extrait des différentes parties varient de 79% jusqu'à 86% dont les pourcentages les plus élevés ont été enregistrés dans les extraits des deux types de gousses et les graines. La comparaison de nos résultats avec le standard de référence indique que l'activité antioxydante de BHA (92%) est plus importante que celle qui est enregistrée dans les extraits des différentes parties de la caroube de Bejaia.



**Figure n°19 . Pourcentage d'inhibition de l'activité antioxydant ABTS dans les différentes parties de *Ceratonia siliqua* L. (F1: feuilles âgées; FJ: feuilles jeunes; Fe: feuilles endommagées; G: graines; GJ: gousses jeunes; GM: gousses matures; R: rameaux).**

Contrairement aux résultats trouvés , ceux de l'étude de **Fidane et al. (2020)** ont montré que les extraits des graines de la caroube de Turquie avaient un faible potentiel antioxydant qui a été évalué par DPPH, FRAP, ABTS et CUPRAC respectivement (3,34 ;14,01 ;6,19 ;15,71 mM TE/g MS ).

**El Khamachi et al. (2017)** ont évalué la capacité antioxydante des graines de *Calycotome villosa* appartenant à la famille des fabacées, où ils ont remarqué que l'extrait d'acétate d'éthyle possède une capacité antioxydante plus élevée par rapport à l'extrait méthanolique, de là on constate que le type de solvant d'extraction affect l'activité.

Les résultats de **Custodio et al. (2015)** et **Ghanemi et al, (2021)** ont révélé que les feuilles de *Ceratonia siliqua* L. sont une source prometteuse d'antioxydants naturels riches en composés phénoliques qui sont à l'origine des éventuelles activités antioxydantes, ce qui a été démontré par le test de corrélation de Pearson (**Tab.XII**) qui a fait ressorti la forte corrélation positive et significative ( $r= - 0,844$ ) entre les flavonoïdes et l'activité de piégeage de 'ABTS et aussi entre les tanins condensés et le pouvoir réducteur ( $r=-0,792$ ). De même pour les polyphénols mais avec un coefficient inférieurs ( $r= 0,745$ ).

Le test de signification de Tukey a indiqué que le pourcentage d'inhibition de la capacité de piégeage de radical ABTS présente des différences significatives, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$ , d'un côté entre le BHA et l'ensemble des extraits, et de l'autre côté entre les différents extraits (**Tab.X**).

**Tableau X. Résultats du test de signification de Tukey**

Contraste	Pr >Diff	Significatif	Contraste	Pr >Diff	Significatif
BHA vs Fe	<0,0001	***	GM vs G	0,006	**
BHA vs FJ	<0,0001	***	G vs Fe	<0,0001	***
BHA vs R	<0,0001	***	G vs FJ	<0,0001	***
BHA vs F1	<0,0001	***	G vs R	<0,0001	***
BHA vs GJ	<0,0001	***	G vs F1	<0,0001	***
BHA vs G	<0,0001	***	G vs GJ	0,010	*
BHA vs GM	<0,0001	***	GJ vs Fe	<0,0001	***
GM vs Fe	<0,0001	***	GJ vs FJ	<0,0001	***
GM vs FJ	<0,0001	***	GJ vs R	0,001	**
GM vs R	<0,0001	***	F1 vs Fe	0,002	**
GM vs F1	<0,0001	***	F1 vs FJ	0,010	*
GM vs GJ	<0,0001	***			

#### II.4. Dosage de l'activité chélatrice de Fer

La figure n°20 indique les différents résultats obtenus lors de test de l'activité antioxydante évalué par la chélation de fer.

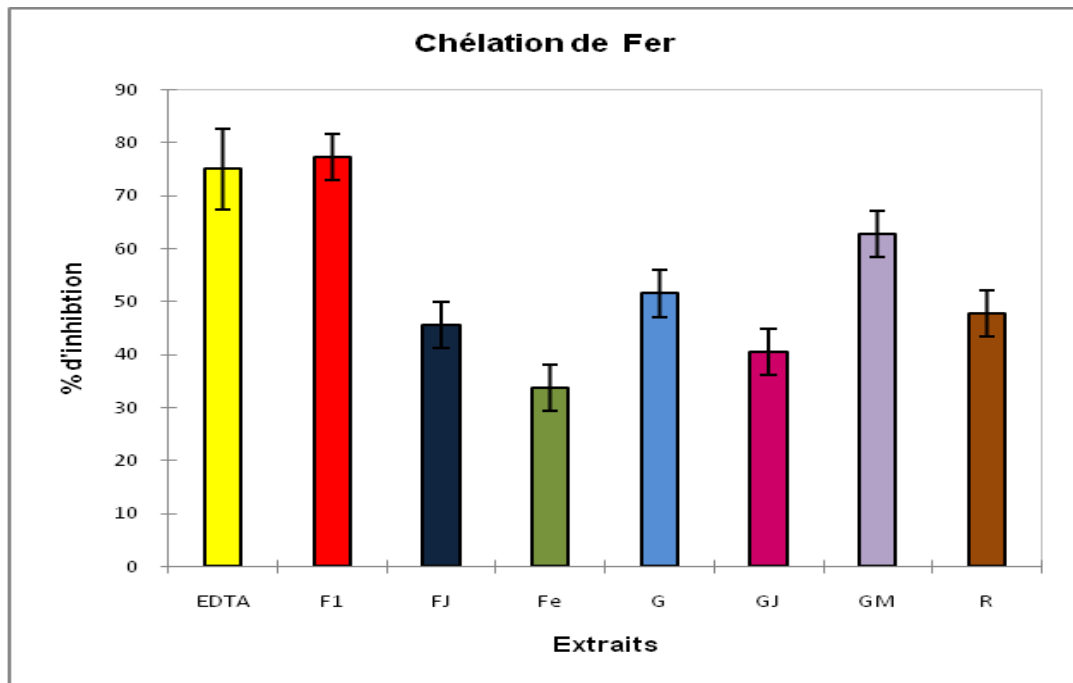


Figure n°20. Pourcentage d'inhibition du pouvoir chélateur du fer dans les différentes parties de *Ceratonia siliqua* L. (F1: feuilles âgées; FJ: feuilles jeunes; Fe: feuilles endommagées; G: graines; GJ: gousses jeunes; GM: gousses matures; R: rameaux).

Les résultats obtenus indiquent que les feuilles endommagées contiennent le pourcentage le plus pauvre (33,68%), inversement aux feuilles âgées qui ont le pourcentage le plus riche (77,31%). Les gousses matures (62,71%) et les graines (51,52%) ont fourni des pourcentages d'inhibitions considérables.

Le chélateur synthétique « EDTA » rapporte un taux d'inhibition de 75%, qui est inférieur à celui fourni par nos extraits des feuilles âgées, donc elles sont douées d'une forte activité de chélation de fer. De plus, l'extrait des gousses matures présentent un pourcentage très proche de celui de l'étalon de référence.

Récemment, **Ait Ouahioune et al. (2022)** dans leur étude réalisée sur les graines, feuilles et croquettes de *Ceratonia siliqua* L., collectés dans la région de tizi-ouzou, ont pu déduire que les parties de la plante traitées pourraient être utilisées comme source potentielle d'antioxydants.

D'autre part, **Tounsi et Kechaou (2022)** qui ont effectué une étude comparative entre le sirop de caroube et celui des dattes, ont déterminé que l'activité antioxydante chez le caroubier était plus élevée que celle des dattes.

Pour cette activité, aucune corrélation significative n'a pu être démontrée par le test de Pearson (**Tab.XII**). D'autres composés qui n'ont pas été mis en évidence, dans ce travail, pourraient être à l'origine de cette activité.

Le test de signification de Tukey a montré que le pourcentage d'inhibition du chélateur de Fer présente des différences significatives, au niveau de signe de signification  $\alpha= 0.05$ , entre l'ensemble des extraits testés et aussi entre le standard et la majorité des extraits (**Tab.XI**).

**Tableau XI. Résultats du test de signification de Tukey**

Contraste	Pr >Diff	Significatif	Contraste	Pr >Diff	Significatif
F1 vs Fe	<0,0001	***	EDTA vs G	0,001	**
F1 vs GJ	<0,0001	***	GM vs Fe	<0,0001	***
F1 vs FJ	<0,0001	***	GM vs GJ	<0,0001	***
F1 vs R	<0,0001	***	GM vs FJ	0,001	**
F1 vs G	<0,0001	***	GM vs R	0,003	**
F1 vs GM	0,003	**	GM vs G	0,027	*
EDTA vs Fe	<0,0001	***	G vs Fe	0,000	***
EDTA vs GJ	<0,0001	***	G vs GJ	0,030	*
EDTA vs FJ	<0,0001	***	R vs Fe	0,005	**
EDTA vs R	0,000	***	FJ vs Fe	0,018	*

Les résultats de corrélation de test de Pearson sont indiqués dans le tableau XII, ils montrent que tous les composés phénoliques dosés, dans extraits.



Tab.XII Matrice de corrélation (Pearson)

Variables	PPT	FLAV	TAN H	TAN C	PR	DPPH	ABTS	CHL FER
PPT	1	0,825	0,694	0,752	0,749	0,527	-0,620	0,242
FLAV		1	0,652	0,941	0,842	0,552	-0,844	0,003
TAN H			1	0,736	0,448	0,345	-0,339	0,419
TAN C				1	0,840	0,528	-0,792	0,065
PR					1	0,634	-0,892	-0,172
DPPH						1	-0,720	-0,332
ABTS							1	0,376
CHL FER								1

PPT : Polyphénols totaux ; FLAV : Flavonoïdes ; TAN H : Tanins hydrolysables ; TAN C : Tanins condensés ; PR : Pouvoir réducteur

Les fortes corrélations sont celles qui ont des coefficients de corrélation  $r > 0,550$ . Corrélations entre les composés dosés ; Corrélations entre les composés phénoliques et le pouvoir réducteur ; Corrélations entre les composés phénoliques et le DPPH ; Corrélations entre les composés phénoliques et l'ABTS ; Corrélations entre les composés phénoliques et la chélation de fer.

# *Conclusion*

Les résultats obtenus dans l'analyse quantitative des composés phénoliques ont révélé que les feuilles âgées contiennent la teneur la plus élevée en polyphénols totaux (68,85 mg EAG/g), en tanins condensés (31,84 mg EC/g), en tanins hydrolysables (10,63 mg EAT/g), et en prothocyanidine ( $0,00033 \times 10^{-5}$  mg EC/g). Cependant la concentration la plus élevée en flavonoïdes a été observée dans l'extrait des feuilles jeunes (20,60 mg EQ/g). Contrairement aux gousses matures qui représentent la teneur la plus pauvre en polyphénols (4,09 mg EAG/g), en flavonoïdes (0,19 mg EQ/g), en tannins condensés (7,66 mg EC/g) et en prothocyanidines ( $5,7 \times 10^{-5}$  mg EC/g).

Par ailleurs, l'évaluation du pouvoir antioxydant dans les différents extraits par la méthode du DPPH et FRAP, a montré une activité très importante dans l'extrait des feuilles (83,87% ; 19,55 mg EBHA/g respectivement). Alors que pour la capacité antioxydante ABTS la plus importante a été enregistrée dans les extraits des graines (84,77%) et dans ceux des gousses (86,60%). D'autre part, l'activité chélatrice du Fer a donné un rendement riche dans l'extrait des feuilles âgées (77,31%).

De plus, le test de Pearson a montré différentes corrélations entre les composés phénoliques dont les plus importantes sont : TanC-Flav ( $r=0,942$ ); Flav-PPT ( $r=0,825$ ); TanC-PPT ( $r=0,752$ ); TanC-TanH ( $r=0,736$ ).

Les corrélations entre les composés phénoliques et l'activité antioxydante sont positives et significatives entre : PR-Flav (0,842); PR-Tan C (0,840); PR-PPT (0,749).

Dans le but de bien valoriser l'espèce de point de vue phytochimique, il serait intéressant de :

- Confirmer l'activité antioxydante par des études, *in vivo*.
- Réaliser des études, *in vitro*, et, *in vivo*, sur les autres activités biologiques du caroubier (antiinflammatoire, antidiabétique, anticancéreuse...etc.)
- Effectuer des études cliniques afin de confirmer et d'optimiser l'usage thérapeutique de *Ceratonia siliqua* L.

*Références*  
*Bibliographiques*

# A

- Aafi A.** Note technique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.). INRF;1996 : 10.
- Abderrazak, et Joël R.** La botanique de A à Z. Paris : Edition Dunod, 2007 :177.
- Abi Azar R.,** (2007), Complexations des protéines laitières par les extraits de gousses vertes de caroubier. Propriétés technologiques des coagulums obtenus, Agroparistech Ecole Doctorale Abies, Thèse de doctorat.
- Ait Chitt M, Belmir M, Lazrak A.** Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier. MAPM/DERD ; 2007 ,153 : 1-4.
- Ait Ouahioune L, Wrona M , Becerril R , Jesús S, Nerín C , Djenane D.** *Ceratonia siliqua* L. kibbles, seeds and leaves as a source of volatile bioactive compounds for antioxidant food biopackaging applications. Food Package; 2022,31: 2214-289.
- Albanell E, Caja G, Plaixats J.** Characteristics of Spanish carob pods and nutritive value of carob kibbles. CIHEAM; 1991 ,16 :135-136.
- Alqudah A, Qnais E Y, Wedyan M A, Oqal M, Alquadah M, Abudalo R, Al-Hashimi N.** *Ceratonia siliqua* leaves ethanol extracts exert anti-nociceptive and anti-inflammatory effects. Heliyon; 2022,8:2405-8440.
- Avallone R, Plessi M, Baraldi M, Monzani A.** Determination of Chemical Composition of Carob (*Ceratonia siliqua*): Protein, Fat, Carbohydrates, and Tannins. Food Compost and Anal ;1997,10:166–172.
- Avissar N, Whitin, J C , Allen P Z.** Plasma selenium-dependent glutathione peroxidase. J Biol Chem ;1989,264: 15850-15855.
- Atalanti C , Ioannis J S , Kapnissi-Christodoulou C P.** Continuous and pulsed ultrasound-assisted extraction of carob's antioxidants: Processing parameters optimization and identification of polyphenolic composition. ULTRASON SONOCHEM; 2022, 76:1-11.
- Ayaz F, Torun A, Glew R, Bak, Chuang L, Presley M , Andrews R.** Nutrient Content of Carob Pod (*Ceratonia siliqua* L.). Plant Foods Hum Nutr; 2009, 64:286– 292.
- Azab A.** CAROB (*Ceratonia siliqua* L): health, medicine and chemistry ECB; 2017, 6: 456-469.

# B

- Bahorum T. (1997).** Substances Naturelles actives. La flore Mauricienne .une source des d'approvisionnement potentielle .Food and Agric Res council Mauritiias ;1997 : 83-94.
- Balasundram N, Sundram K, Samman S.** Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food chemistry; 2006, 99:191-203.
- Battle I, Tous J.** Carob tree, *Ceratonia siliqua* L.. Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops. Inter Plant Genetic Res;1997,17: 78.

**Basharata Z , Afzaal M , Saeed F , Fakhar I , Muzzamal , Ali I, Pervaizc M U, Godswill CH.** Nutritional and functional profile of carob bean (*Ceratonia siliqua*): a comprehensive review .Int J Food Prop;2023,26:389-413.

**Bektas T, Dimitra D, Atalay S, Munevver S, Moschos P.** Antimicrobial and antioxidant activities of essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller. Food Chem ;2005, 90: 333-340.

**Beloued A.** Plantes médicinales d'Algérie. Alger : Office Des Publications Universitaires ,2005 : 184-206 .

**Ben Hsouna A,Trigui M, Joua S.** Evaluation of antimicrobial and antioxidant activities of the ethyle acetate extract of endemic *Ceratonia Siliqua* leaves. Agric Food CHEM;1986: 100.

**Benmahioul B, Kaid-Harche M. , Daguin F.** Le caroubier, une espèce méditerranéenne à usages multiples. Forêt méditerranéenne ; 2011, 1 : 51-58.

**Biaye M. (2002).** Action pharmacologique des tanins. Thèse de Doctorat. Université Cheikh Anta Diop de DAKAR. 57 P. THESE Mater ET Métho

**Biner B, Gubbuk H, KarhanM, A Ksu M, PeKmezci M.**Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.). Food Chem;2007, 100:1453-1455.

**Boublenza I, Boublenza A, Madji S, Fabiano-Tixier A S, Chemat F.** Carob as Source for Sustainable Ingredients and Products. Green Chem; 2019, 2: 257-275.

**Bounatirou S, Smiti S, Miguel G, Flleiro L, Rejeb N, Neffati M, Costa M.M., Figueiredo AC, Barosso JG, Pedro L.G.** Chemical composition and antibacterial activities of the essential oils isolated from Tunisian *Thymus capitatus* Hoff.et Link. FC; 2007, 105: 146-155.

**Bouzid R ,Chadli K, Bouzid.** Étude ethnobotanique de la plante médicinale *Arbutus unedo* L. dans la région de Sidi Bel Abbés en Algérie occidentale.Phytothérapie ;2017,15 :373-378.

**Bouzouita N, Khaldi A, Zgoulli S, Chebil L, Chekki R, Chaabouni M.M , Thonart P..** The analysis of crude and purified locust bean gum: A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. Food Chemistry; 2007,4: 1508-1515.

**Brand-Williams M E. Cuvelier, C. Berset.** Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. Food Scand Tech;1995,28: 25-30.

**Bravo L.** Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. Nutr Rev ; 1998 , 56 : 317-333.

**Bruneton J.** Pharmacognosie, Phytochimie – Plantes médicinales. Paris : Edition Lavoisier,1999: 227-310-312-313-314.494.

**Bruneton J.** Plantes toxiques, Végétaux dangereux pour l'homme et les animaux. Paris : Edition Lavoisier ,1997 :632 .

## C

**Calixto F and Canellas J.**Components of nutritional interest in carob pods *Ceratonia siliqua* .J FOOD Sci of food Agric;1982:1319– 1323.

**Chang CC, Yang M H, Wen H M and Chern JC.** Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *J of Food and Drug Analysis*;2002, 10: 178-182.

**Collin S and Crouzet J.** Polyphénols et procédés :Lavoisier,2011 :353.

**Correia PJ, Saavedra T, Gama F, Graça M, de Varennes A, Pestana M** .Biologically active compounds available in *Ceratonia siliqua* L. grown in contrasting soils under Mediterranean climate. *Sci Hortic*;2018, 235: 228-234.

**Cowan M M.** Plant products as antimicrobial agents. *CMR*; 1999 ,12: 564-582.

**Cox P A, Balick M.** The Ethnobotanical Approach to Drug Discovery. *SCIENTIFIC AMERICAN* ;1994 :82-87.

## D

**Dakia PA, Wathelet B ,Paquot M** .Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chem*;2007, 102: 1368- 1374.

**De Candolle A.** L'origine des plantes cultivées. Paris :Édition JEANNE LAFFITTE,1883 :1-392 .

**Deshpande, S S, Cheryan, M, Salunkhe D K. et Luh BS.** Tannin analysis of food products. *Critical Rev in Food Sci & Nutr* ;1986,**24**:401-449.

**Djeridane A,Yousfi M, Nadjemi B, Boutassouna D, Stocker P, Vidal N.**Antioxidant activity of some algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *J. Food Chem*; 200,697: 654–660.

**Djeridane A, Yousfi M , Najemi B , Vidal N , Lesgards J F , Stocker.**Screening of some Algerian medicinal plants for the phenolic Compounds and their antioxidant activity.*Eur Food Res Technol*;2007,224: 801-809.

## E

**Ebrahimi SN,Mirjalili JH, Sonboli A, Yousefzadi M.**Essential oil composition and antibacterial activity of *Thymus caramanicus* at different phenological stages. *JFood Chem*; 2008, 10: 1016.

**El Bouzdoudi B, El Ansari ZN, Mangalagiu I, Mantu D, Badoc A, Lamarti A.** Determination of Polyphenols Content in Carob Pulp from Wild and Domesticated Moroccan Trees. *Am. J. Plant Sci*; 2016,7: 71135

**El Gabbas Z, Bezza K, Laadraoui J., Ait Laaradia M, Kebbou A, Oufquir S, Boukhira A, Aboufatima R, Chait A.**Salvia officinalis, Rosmarinic and Caffeic Acids Attenuate Neuropathic Pain and Improve Function Recovery after Sciatic Nerve Chronic Constriction in Mice.*eCAM*;2019, 2019: 17 .

**El Hajaji H , Lachkar N, Cherrah Y, Alaoui K , Farah A, Ennabili B, El Bali B, Lachkar M .** Antioxidant Properties and Total Phenolic Content of Three Varieties of Carob Tree Leaves from Morocco. *Rec Nat Prod* ;2010, 4 : 193-204.

**El Kahkahi R, Zouhair R, Ait Chitt M , Errakhi R** .Amélioration de la germination des graines du caroubier (*Ceratonia Siliqua* L.) .*IJBMR* ;2015,6 :4946-4952.

**El Khamlichia A, El Hajajia H, Farajb H, Alamib A, El Balia B, Lachkar M .** Phytochemical screening and evaluation of antioxidant and antibacterial activities of seeds and pods extracts of *Calycotome villosa* subsp. *Intermedia* J Appl Pharm Sci ;2017, 7:192–198.

## F

**Fadel A, Mohd Salleh K, Nicholas R, Ebrahimi M, Roos S, Anjas A.** Carob seed germ meal as a partial soybean meal replacement in the diets of red hybrid tilapia. Egypt J Aquat Res;2017,43:337-343.

**Favier A.** Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la Compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. Act chim ;2003,12 :108-115.

**Fidan H, Petkova N, Sapoundzhieva T, Abanoz EI.** Carbohydrate content in Bulgarian and Turkish carob pods and their products. CBU Int Conf Proc ; 2016,4:796–802.

**Fleuriet A, Uhel C, Dédaldéchamp F.** Les composés phénoliques et la qualité des produits d'origine végétale consommés par l'homme. Acta Bot Gallica ;1996 : 493-500.

**Fournier P.** Les quatre flores de la France (générale, alpine, méditerranéenne, littorale). Paris : Édition le Chevalier,1977 :1106.

## G

**Ganther H E.** Selenium metabolism, selenoproteins and mechanisms of cancer prevention: complexities with thioredoxin reductase. Carcinogenesis ;1999,20: 1657- 1666.

**Gardès-Albert M, Bonnefont-Rousselot D, Zohreh Z , Daniel D.** Espèces réactives de l'oxygène: Comment l'oxygène peut-il devenir toxique ?. Actualité chim ;2003 : 91-96.

**Ghanemi, F Z, Belarbi M.** Phytochemistry and Pharmacology of *Ceratonia siliqua* L. leaves. Jof Natural Product Res and Applications ;2021,1 :69-82.

**Gioxari A ,Amerikanou CH , Nestoridi I , Gourgari E , Pratsinis H , Kalogeropoulos N , Nikolaos K.** Andrikopoulos and Andriana C. Kaliora . Carob: A Sustainable Opportunity for Metabolic Health. Foods ;2022, 11 : 2154.

**Goulas V, Stylos E, Chatziathanasiadou MV, Mavromoustakos T, Tzakos AG.** Functional components of carob fruit: Linking the chemical and biological space. Int. J. Mol. Sci; 2016, 17: 875.

**Goycoolea F, Morrisq R, Gidley M.** Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution. Carbohydr Polym;1995:69-71.

**Grigoriou A.M, Pinakoulak E.** Linking the Dynamic Changes in the In Vitro Antioxidant Activity of Carob Kibbles upon Roasting to the Chemical and Structural Changes Revealed by FTIR Spectroscopy. Antioxidants MDPI ;2021, 10: 2025.

**Guignard JC.** Biochimie végétale. Dunod,2000 : 63, 96, 157, 171-176, 213.

## H



**Haddouchi F, Lazouni H A, Meziane A, Benmansour A.** Etude physicochimique et microbiologique de l'huile essentielle de *Thymus fontanili* Boiss & Reut. *Afrique Science: Revue Inter Sci Tech* ;2009, 5 :246-259.

**Hariri A, Ouïs N, Sahnouni F, Bouhadi D.** Mise en œuvre de la fermentation de certains ferments lactiques dans des milieux à base des extraits de caroube. *Rev. microbiol. ind. san et environn* ;2009 : 37-55.

**Hillcoat D, Lewis G, Verdcourt B.** A new species of *Ceratonia* (Leguminosae Caesalpinioideae) from Arabia and the Somali Republic. *Kew Bulletin*; 1980,35:261-27.

**Huang D, Ou B and Prior R.L.** The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J of Agri and Food Chem*;2005, 53: 1841-1856.

**Hussein A, Shedeed N, Abdel-Kalek H, Shams El-Din M.** Antioxidative, Antibacterial and Antifungal Activities of Tea Infusions from Berry Leaves, Carob and Doum. *Pol J Food Nutr Sci*;2011, 61: 201-209.

## I

**Ioannou, GD, Savva IK, Christou A, Stavrou I J, Kapnissi-Christodoulou C.** Phenolic Profile, Antioxidant Activity, and Chemometric Classification of Carob Pulp and Products. *Molecules* ;2023, 28: 2269.

## J

**Jacques B and André R.** *Biochimie métabolique*. Paris :Edition ellipses ,2004: 217-219-220-223-225.

**Junio H, Sy-Cordero A, Keivan A, Ettefagh, T, Burns, Kathryn T, Tyler N, Scott J. R, Robert E. Cannon, Nicholas H. Oberlies, Nadja B.** Synergy-Directed Fractionation of Botanical Medicines: A Case Study with Goldenseal (*Hydrastis Canadensis*). *Cech J of Natural Prod* ; 2011, 74 :1621-1629.

## K

**Klenow S, Jahns F, Zobel B L, Glei M.** Does an extract of carob (*Ceratonia siliqua* L.) have chemopreventive potential related to oxidative stress and drug metabolism in human colon cells. *J. Agric Food Chem*;2009,57: 2999- 3004.

**Klenow S and Glei M.** New insight into the influence of carob extract and gallic acid on hemin induced modulation of HT29 cell growth parameters. *Toxicology in Vitro*;2009, 23:1055-1061.

**Kochrane R, Krouchi F, Derridji A.** Genetic resources of carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) in Algeria: Insight from pod and seed. *Revue Agrobiologia* ;2019,9: 1581-1600.

**Kumazawa S, Taniguchi M, Suzuki Y, Shimura M, Kwon M S, Nakayama T.** Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *J agri food chem*;2002, 50: 373-377.

# L

**Lazli A, Beldi M, Ghouri L, Nouri N.** Étude ethnobotanique et inventaire des plantes médicinales dans la région de Bougous (Parc National d'El Kala,- Nord-est algérien).Bull Soc R Sci ;2018,88 :22-43.

**Linskens H F, Scholten W.** The flower of carob. Portugaliae Acta Biologica, A;1980, 16:95-10.

**Locatelli M, Travaglia F, Coisson JD, Martelli A, Stevigny C, Arlorio M.** Total antioxidant activity of hazelnut skin (Nocciola Piemonte PGI) : Impact of different roasting conditions. Food Chem ;2010 ,119:1647-1655.

**Lozzi A, Mentag R, Alami-Halimi D, Abdelwahd R, Abousalim A.** Optimization of callus induction with enhancing production of phenolic compounds production and antioxidants activity in callus cultures of carob (*Ceratonia siliqua* L.). Nova Biotechnol Chim ;2021,20: 1-6.

**Lutge U, Kluge M, Bauer G.** Botanique 3ème Ed : Technique et documentation. Paris : Lavoisier,2002 :211.

# M

**Maisuthisakul P, Pasuk S and Ritthiruang JP.** Relationship between antioxidant properties and chemical composition of some Thai plants. J of Food composition and Analysis;2008,21: 229-240.

**Marakis S, Kalaitzakis J, Mitrakos K. (1988).**Criteria for recognizing carob tree varieties. In Pro Inter Carob Symp ;1988:558-566.

**Markham KR ,Andersen O.** Flavonoids, Chemistry Biochemistry and Applications .London: Academic Press,2006: 119.

**Macheix J J, Fleurier A, Sarni-Manchado P.**Les composés phénoliques dans la plante. Structure, biosynthèse, réparation et rôles.In les polyphénols en agroalimentaire. Ed TECet DOC ;2006 :2-10.

**Meddour A, Yahia M, Benkiki N, Ayachi A.** Étude de l'activité antioxydante et antibactérienne des extraits d'un ensemble des parties de la fleur du Capparis Spinosa L. Lebanese Sci J ;2013 ,14 :49-60.

**Mariod A A., Ibrahim R M, Ismail M, Ismail N.** Antioxidant activity and phenolic content of phenolic rich fractions obtained from black cumin (*Nigella sativa*) seedcake. Food Chem ;2009, 116 :306-312.

**Meziani S, Oomah BD, Zaidi F, Simon A, Bertrande C, Zaidi R.** Antibacterial activity of carob (*Ceratonia siliqua* L.) extracts against phytopathogenic bacteria *Pectobacterium atrosepticum*. Microb. Pathog;2015, 78: 95-102

# O

**Oomah B D, Corbé A and Balasubramanian P.** Antioxydant and inti-inflammatory activities of bean hulls. J of agric and food chem;2011, 58: 8225-8230.

**Ortega N, Macià A, Romero MP, Reguant J, Motilva M J.** Matrix composition effect on the digestibility of carob flour phenols by an in-vitro digestion model. Food chem ; 2011,124 :65-71.

**Owen R W, Haubner R, Hull W E, Erben G, Spiegelhalder B, Bartsch H, Haber B.** Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols. Food and Chem Toxicol ;2003,41:1727-1738.

## P

**Papagiannopoulos M, Wollseifen H R, Mellenthin A, Haber B, Galensa R.** Identification and quantification of polyphenols in Carob Fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and derived products by HPLC-UV-ESI/MS n. J agri and food chem;2004,52:3784-3791.

**Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, YANG M, and Rice-Evans C.** Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free radical biology & medicine;1999,26:1231-1236.

**Peronny S.** 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. 2005 :151.

**Petit M, Pinilla J.** Production and purification of a sugar syrup from carob pods. Lebensm Wiss Technol ;1995,28: 145-152.

**Priolo A, Waghorn GC, Lanza M, Biondi L and Pennisi P.** Polyethylene glycol as a means for reducing the impact of condensed tannins in carob pulp: Effects on lamb growth performance and meat quality. J. Anim. Sci;2000 ,78:810- 816.

**Priolo A M, Lanza M, Bella P, Pennisi V, Fasone, Biondi.** Reducing the impact of condensed tannins in a diet based on carob pulp using two levels of polyethylene glycol: lamb growth, digestion and meat quality. Anim. Res;2002, 51:305 – 313

## Q

**Quettier-Deleu C, Gressier B, Vasseur J, Dine T, Brunet C, Luyckx M, Cazin M, Cazin JC, Bailleul F and Trotin F.** Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. J of Ethno pharmacology;2000,72: 35-42.

**Quezel et Santa.** Nouvelle flore de l'Algérie .Paris : éditions du centre nationale de la recherche scientifique,1962 :990.

## R

**Rauha J P, Vuorela H, Kostianen R.** Effect of eluent on the ionization efficiency of flavonoids by ion spray, atmospheric pressure chemical ionization, and atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. J of mass spectro ; 2001 ,36 :1269-1280.

**Reed J D.** Nutritional toxicology of tannins and related polyphenols in forage legumes. J Aml sci ;1995, 73 :1516-1528.

**Rejeb M N.** Le caroubier en Tunisie: Situations et perspectives d'amélioration, Quel avenir pour l'amélioration des plantes? Paris : Edition AUPELF-UREF,1995 :79-85.

**Roseiroa L, Duartea L, Diana L , Oliveiraa, Ricardo Roque b, Gabriela Bernardo-Gil b, Martins A, Catarina S, Almeida J, Margarida M, Francisco M, Rauter A.**Supercritical, ultrasound and conventional extracts from carob (*Ceratonia siliqua* L.) biomass: Effect on the phenolic profile and antiproliferative activity.Ind Crops and Prod ;2013,47 : 132–138.

**Richane A , Ben Ismail H , Darej1 C , Attia1 K , Moujahed1N.** Potential of Tunisian carob pulp as feed for ruminants: chemical composition and in vitro assessment.Trop Anim Health Prod;2022,54:58.

**Robert N, Pellegrini A, Proteggente A, Pannala M, Yang, Evans.** Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation discoloration assay. Free Radical Biol Med;1999, 26:1231-1237.

**Rodriguez-S, Romano R, Moreno-Rojas JM.** Carob pulp: A nutritional and functional by-product worldwide spread in the formulation of different food products and beverages. Processes MDPI ;2018 :45 .

**Ruiz-Roso B, Quintela JC, Fuente E, Haya J, Pérez-Olleros L.** Insoluble Carob Fiber Rich in Polyphenols Lowers Total and LDL Cholesterol in Hypercholesterolemia Subjects. Plant Foods Hum Nutr;2010, 65:50-6.

## S

**Sadasivam, S,Thayumanavan B.** Molecular host plant resistance to pests. CRC Press;2003,96: 221.

**Sánchez S, Lozano L J, Godínez, C, Juan D, Perez A, Hernández F J.**Carob pod as a feedstock for the production of bioethanol in Mediterranean areas. Applied Energy ;2010, 87 :3417-3424.

**Sbay H , Abourouh M.** Apport des espèces à usages multiples pour le développement durable : cas du pin pignon et du caroubier. Centre de Reche Fores Haut-Commis aux Eaux et Forêts et à la Lutte Contre la Désert ;2006 : 1-9.

**Schweinfurth G.** Sammlungarabisch-aethiopischer Pflanzen, Ergebnisse von Reisen in dem Jahren. Bull Herb Boissier;1894, 2:1-114.

**Sebastian KT,McComb J A.** A Micro propagation system for carob (*ceratonia siliqua* L.) Scientia Horticulturae;1986,28 :127-131.

**Skerget M, Kotnik P, Hadoline M, Rizner-Hras A, Simonic M. and Knez Z.**Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. Food chem;2005,89: 191-198.

**Sultana B, Anwar F, Mushtaq M, Alim M.** Citrus residues: A potential source of phenolics with high antioxidant values. Inter Food Res J;2015,22: 1163-1168.

**Sylvie M.** Etude phytochimique et évaluation biologique de *Derris ferruginea* Benth. (Fabaceae), (thèse doctorat, université d'Angers) ;2011 :25.these

## V

**Vaher M, Koel M.** Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis. *J Chromatogr A* ;2003, 990 : 225-230.

**Vauzour D, Rodriguez-Mateos A, Corona G, Oruna-Concha M, Spencer J.** Polyphenols and human health: Prevention of disease and mechanisms of action. *Nutrients* ;2010, 2 : 1106-1131.

**Vavilov N I.** The origin, variation, immunity and breeding of cultivated plants: Edition Chronica Botanica Company, 1951: 364.

**Vermerris W.** Phenolic compound biochemistry, Springer, Dordrecht. *Pant Physiol*;2006,132:44-51.

**Vermerris W and Nicholson R.** Phenolic compound Biochemistry. Edition Springe, 2006 :230 .

**Verpoorte, R, Alfermann AW.** Metabolic engineering of plant secondary metabolism. London : Edition El Khtwer Academic Publisher, 2000 : 128- 129.

## X

**Xia EQ, Deng GF, Guo YJ.** Biological activities of polyphenols from grapes. *Int. J. Mol. Sci* ;2011, 11: 622-646 .

## Y

**Ydjedd S, Bouriche S, López-Nicolás R, Sánchez-Moya T, Frontela-Saseta C, Ros-Berruezo G, Rezgui, F, Louaileche H, Kati DE.** Effect of in vitro gastrointestinal digestion on encapsulated and nonencapsulated phenolic compounds of carob (*Ceratonia siliqua* L.) pulp extracts and their antioxidant capacity. *J. Agric. Food Chem*; 2017, 65: 827–835.

## Z

**Zeggwagh A A, Lahlou Y , Bousliman Y.** nquete sur les aspects toxicologiques de la phytotherapie utilisee par un herboriste à Fes, Maroc. *Pan African Medical J* ; 2013, 14: 125.

**Zelko IN, Mariani TJ, Folz RJ.** Superoxide dismutase multigene family: a comparison of the CuZn-SOD (SOD1), Mn-SOD (SOD2), and EC-SOD (SOD3) gene structures, evolution, and expression, *Free Rad. Biol Med*;2002, 33:33.

**Zohary M.** Geobotanical Foundations of the Middle East .Rev Géog Est;1973,2:199-200.

**Zubia M, Robledo D and Freile- pelegrin Y. (2007).** antioxydant activities in tropical marine macroalgae from the Yuctan Peninsula, Mexico. *J of Applied Phycology*;2007, 19: 449-458.

## Résumé

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est une espèce répandue dans la région méditerranéenne. Elle est connue par son usage commercial et médicinal. Elle est étudiée pour ses différentes propriétés : antiprolifératives, antibactériennes, antioxydantes et anti-inflammatoires.

Le travail est porté sur l'étude de la composition phénolique et de l'activité antioxydante dans les extraits des différentes parties du caroubier échantillonné au niveau du Parc National de Gouraya.

Les résultats obtenus ont montré que les feuilles sont les plus concentrées, par rapport aux autres parties, en polyphénols totaux (68,85 mg EAG/g), en flavonoïdes (20,60 mg EQ/g), en tanins condensés (31,84 mg EC/g), en tanins hydrolysables (10,63 mg EAT/g) et en prothocyanidines ( $3 \times 10^{-4}$  mg EC/g). Inversement aux gousses matures qui ont présenté la teneur la plus pauvre en polyphénols (4,09mgEAG/g), en flavonoïdes (0,19 mg EQ/g), en tanins condensés (7,66 mg EC/g) et en prothocyanidines ( $0,000057 \times 10^{-5}$  mg EC/g).

De plus, tous les extraits du caroubier de Bejaia ont exprimé un bon pouvoir antioxydant, notamment dans l'activité anti-radicalaire DPPH, d'ABTS. Toutefois, les extraits des feuilles ont fourni les valeurs les plus importantes dans le test de DPPH, du pouvoir de fer et de chélation de Fer (80 % ; 18,13 mg EBHA/g et 77% respectivement). Néanmoins, pour le test de l'ABTS, les pourcentages d'inhibitions les plus élevées ont été enregistrés dans les extraits des graines, des gousses jeunes et des gousses matures (84%; 83% et 86%, respectivement).

Des différences et des corrélations significatives ont été mises en évidence par le test de Tukey et le test de Pearson.

## Mots clés

*Ceratonia siliqua* L., composés phénoliques, activité antioxydante, Bejaia, corrélations.

## Abstract

The carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) is a widespread species in the Mediterranean region. It is known for its commercial and medicinal uses. It is studied for its various properties: antiproliferative, antibacterial, antioxidant and anti-inflammatory. This study focused on the phenolic composition and antioxidant activity of extracts from different parts of the carob tree sampled in Gouraya National Park. The results show that leaves are the most concentrated, compared with other parts, in total polyphenols (68.85 mg EAG/g), flavonoids (20.60 mg EQ/g), condensed tannins (31.84 mg EC/g), hydrolyzable tannins (10.63 mg EAT/g) and prothocyanidins ( $3 \times 10^{-4}$  mg EC/g). In contrast, mature pods had the lowest content of polyphenols (4.09mgEAG/g), flavonoids (0.19 mg EQ/g), condensed tannins (7.66 mg EC/g) and prothocyanidins ( $0.000057 \times 10^{-5}$  mg EC/g).

In addition, all extracts of Bejaia carob expressed good antioxidant power, particularly in the DPPH, ABTS free radical scavenging activity. However, leaf extracts provided the highest values in the DPPH, FRAP and iron chelation assays (80%; 18.13 mg EBHA/g and 77% respectively). Nevertheless, for the ABTS test, the highest inhibition percentages were recorded in seed, young pod and mature pod extracts (84%; 83% and 86%, respectively).

Significant differences and correlations were revealed by Tukey's test and Pearson's test.

## Key words

*Ceratonia siliqua* L., Phenolic compounds, antioxidant activity, Bejaia, correlations.

## المخلص

تعتبر شجرة الخروب (*Ceratonia siliqua* L.) من الأنواع المنتشرة في منطقة البحر الأبيض المتوسط. تشتهر باستخداماتها التجارية والطبية. تمت دراسته لخصائصه المختلفة: مضاد للتكاثر، مضاد للجراثيم، مضاد للأكسدة ومضاد للالتهابات. يركز عملنا على دراسة التركيب الفينولي والنشاط المضاد للأكسدة في مقتطفات من أجزاء مختلفة من شجرة الخروب التي تم أخذ عينات منها في حديقة غورايا الوطنية.

تظهر النتائج أن الأوراق هي الأكثر تركيزاً، مقارنة بالأجزاء الأخرى، في إجمالي البوليفينول (68,85 ملغ من EAG/g)، والفلافونويد (20,60 ملغ من EQ/g)، والعصم المكثف (31,84 ملغ من EC/g)، والعصم القابل للتحلل (10,63 ملغ من EAT/g)، والبروثوسيانيدين ( $3 \times 10^{-4}$  mg) في المقابل، تحتوي القرون الناضجة على أقل محتوى من البوليفينول (4.09 ملغ/غ)، والفلافونويد (0.19 ملغ EQ/g)، والعصم المكثف (7.66 ملغ EC/g) والبروثوسيانيدين ( $0.000057 \times 10^{-5}$  ملغ EC/g). بالإضافة إلى ذلك، عبرت جميع مستخلصات خروب بجاية عن قوة جيدة مضادة للأكسدة، لا سيما في DPPH، نشاط زبال الجذور الحرة ABTS. ومع ذلك، قدمت مستخلصات الأوراق أعلى القيم في مقاييس DPPH و FRAP واستخلاص الحديد (80%؛ 18.13 ملغم من EBHA/g و 77% على التوالي). ومع ذلك، بالنسبة لاختبار ABTS، تم تسجيل أعلى نسب التثبيط في مستخلصات البذور والكبسولات الصغيرة والكبسولات الناضجة (84%؛ 83 في المائة و 86 في المائة على التوالي). تم توضيح اختلافات وارتباطات كبيرة من خلال اختبار Tukey واختبار Pearson.

## الكلمات المفتاحية

*Ceratonia siliqua* L., المركبات الفينولية, النشاط المضاد للأكسدة, بجاية, ارتباطات