

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – Béjaïa

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de biologie Physico-chimique
Spécialité Biochimie Appliquée



Réf :

Mémoire de fin de cycle
En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Thème

Composition phénolique des fleurs des différents sexes du caroubier
sauvage et du caroubier cultivé

Présenté par :

Atmani Emilia Wissam & Ferroudj Nesrin

Soutenu le : **3 juillet 2025**

Devant le jury composé de :

Mme CHAHER-BAZIZI N	MCA	Président
Mme FARHI-BOUADAM B	MCB	Encadreur
Mme ZEMOURI-ALIOUI S	MCA	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Nous remercions Dieu, Le Tout-Puissant, de nous avoir accordé le courage, la force et la patience nécessaires à la réalisation de ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadreur, Madame Baya FARHI épouse BOUADAM, pour sa patience, ses précieux conseils et son accompagnement constant, qui ont largement contribué à la qualité de ce mémoire. Les mots ne sauraient suffire pour lui témoigner toute notre gratitude.

Nos remerciements s'adressent également à la présidente de Jury Mme CHAHER-BAZIZI N. et à l'examinatrice Mme ZEMOURI-ALIOUI S. qui ont accepté d'évaluer ce travail avec bienveillance

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail

Emilia Wissem et Nesrin

Dédicaces

Avec de gros sentiments de plaisir et de la joie que je dédie ce mémoire, fruit d'un long chemin de rigueur et de patience :

A mes chers parents pour votre amour, votre soutien et pour vos prières silencieuses qui m'ont portée plus loin que je n'aurais cru possible, vous êtes les piliers stables de mon existence.

A mon frère : Kamel pour ta présence discrète mais importante et ton soutien sans faille

A mes deux sœurs : Lilia et Asma dont l'affection, l'encouragement et votre énergie positive ont été ma source de réconfort et d'inspiration

A mes nièces : Adiline, Melina et Eline dans la complexité de mes réactions vous étiez ma pause mon rappelle que la vie est faite des douceurs et d'innocence

En fin à tous ceux et celles qui croient en moi, je vous suis profondément reconnaissante

Nesrin

Dédicaces

Avec de gros sentiment de plaisir et de la joie que dédie ce mémoire, fruit d'un long chemin de rigueur et de patience :

A mes chers parents pour votre amour, votre soutien et pour vos prières silencieuses qui m'ont portée plus loin que je n'aurais cru possible, vous êtes les piliers stables de mon existence.

Et à celui avec qui je commence une nouvelle liaison, mon Fiancé : ton soutien, ta tendresse et ta présence m'a donné une force et une stabilité émotionnelle et surtout de la confiance pour ce qui vient.

Sans oublier ma chère amie qui m'a soutenu durant cette période de réalisation de ce travail. Ma chère Dacine.

En fin à tous ceux et celles qui croient en moi, je vous suis profondément reconnaissante.

Emilia Wissem

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction1

Partie I : synthèse bibliographique

I.1 Métabolites secondaires des plantes.....3

I.1.1 Classification des métabolites secondaires.....3

I.1.1.1 Polyphénols.....3

I.1.1.2. Flavonoïdes.....5

I.1.1.3.Tanins.....6

I.1.1.4. Anthocyanes.....7

I.2. Intérêt d'étude des métabolites secondaires.....7

I.3. Facteurs influençant la teneur en substance bioactives de la plante.....8

I.4 Généralités sur la famille des fabacées.....9

I.4.1 Présentation du Caroubier (*Ceratonia siliqua L*).....9

I.4.2. Classification et morphologie de *Ceratonia siliqua L*.....9

I.4.3. Composition phytochimique du caroubier.....11

I.4.4. Facteur influençant la teneur en composées phénoliques de *Ceratonia siliqua L*.....12

Partie II : Matériel et méthodes

II.1 Matériel végétal.....13

II.2 Extraction des composés phénoliques.....14

II.3 Dosage colorimétriques.....15

II.3.1 Dosage des polyphénols totaux.....15

II.3.2 Dosage des flavonoïdes.....	16
II.3.3 Dosage des tanins hydrolysables.....	17
II.3.4 Dosage des tanins condensés.....	18
II.3.5 Dosage des anthocyanes.....	18
II.4 Analyse statistique.....	19

Partie III : Résultats et discussion

III.1 Teneur en polyphénols totaux.....	20
III.2 Teneur en flavonoïdes.....	23
III.3 Teneur en tanins condensés.....	26
III.4 Teneur en tanins hydrolysables.....	28
III.5. Teneur en Anthocyanes.....	30

Conclusion et perspectives.....	33
--	-----------

Référence bibliographiques.....	35
--	-----------

Annexes

Résumé

Liste des tableaux

N° du tableau	Titre	Page
I	Abréviation des échantillons des fleurs de deux types du caroubier	20
II	Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en polyphénols totaux des différentes fleurs de <i>C. siliqua</i> L. selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)	22
III	Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en flavonoïdes des différentes fleurs de <i>C.siliqua</i> L selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)	25
IV	. Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en tanins condensées des différentes fleurs de <i>C. siliqua</i> L. selon l'effet du sexe et le type du caroubier.	27
V	Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en tanins hydrolysable des différentes fleurs de <i>C.siliqua</i> L. selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)	29
VI	Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en anthocyanes des différentes fleurs de <i>C.siliqua</i> L selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)	32

Liste des figures

Figure	Titre	Page
01	Production des métabolites secondaires chez les plantes en réponse aux stress biotique et abiotique	4
02	Structures chimiques des différents composés phénoliques	4
03	. Biosynthèse des flavonoïdes	5
04	Structure d'un tanin hydrolysable Pentagalloyl-glucose	6
05	Structure d'un tanin condensé (Procyanidine B1).	6
06	Structure générale des anthocyanes	7
07	Influence des facteurs environnementaux sur la synthèse et la teneur des métabolites secondaires	8
08	Fleurs mâles, hermaphrodites et femelles du caroubier	10
09	Gousses immatures et matures du caroubier	10
10	Composés chimiques présents dans les gousses de <i>C. siliqua</i> L	11
11	Région et stations d'étude + image satellitaire de la station d'étude (Google Earth)	13
12	Photographies des fleurs des trois sexes du caroubier (<i>Ceratonia siliqua</i> L.)	14
13	Réaction entre les composés phénoliques et les dérivés des acides phosphotungstique et phosphomolybdique en milieu alcalin, entraînant la formation d'une couleur bleue par la méthode de Folin–Ciocalteu (a); Variation de couleur observée dans l'essai (b).	15
14	Principe de réaction des flavonoides avec le chlorure d'aluminium AlCl ₃	16
15	La réaction entre les tanins et FeCl ₃	17
16	Principe de réaction des tanins condensés avec la vanilline	18
17	Teneurs en polyphénols totaux dans les fleurs des différents sexes du caroubier sauvage et cultivé	20
18	Teneurs en flavonoïdes des fleurs des différents sexes du caroubier sauvage et cultivé	23

19	Teneurs en tanins condensées des fleurs des différents sexes du caroubier sauvage et cultivé	26
20	Teneurs en tanins hydrolysables dans différents extraits de fleurs de <i>Ceratonia siliqua</i> L.	28
21	Teneurs en Anthocyanes dans différents extraits de fleurs du caroubier sauvage et du caroubier cultivé	31

Liste des abréviations

EAG : Equivalent d'acide gallique

EAT : Equivalent d'acide tannique

EC : Equivalent de catéchine

EGC : Cyanidine-3-glycoside

EQ : Equivalent de Quercétine

MS : Matière sèche

ROS : Espèces réactives de l'oxygène

Les plantes médicinales sont utilisées depuis des millénaires en médecine traditionnelle dans de nombreux pays du monde (Marrelli., 2021) grâce aux métabolites secondaires ou substances bioactives qu'elles synthétisent, ces dernières sont utilisées dans les produits commerciaux et pharmaceutiques (Baan Munim Twaij et Nazmul Hasan, 2022). Etant essentiels à la défense des plantes, les métabolites secondaires agissent comme une barrière chimique contre les attaques des herbivores et des agents pathogènes (Kumar et al., 2025). Cependant, leurs biosynthèse peut être altérée au cours du cycle de croissance de la plante dont leur quantité varie considérablement tout d'abord selon les stades phénologiques de la plante (Figueiredo et al., 2008 ; Asadi et al., 2020), d'ailleurs il a été démontré que les plantes sont plus sensibles aux stress abiotiques pendant la floraison en comparaison avec la période de croissance végétative (Barnabas et al., 2008 ; Chakraborty et al., 2022). C'est la raison pour laquelle les fleurs se caractérisent par une multitude de métabolites secondaires et de voies de biosynthèse spécifiques qui contribuent tous à favoriser la reproduction en attirant les pollinisateurs et le développement embryonnaires (Borghi et Fernie, 2021). Ensuite, selon le sexe où des différences de teneur en certains métabolites secondaires ont été observées, entre les plantes femelles et mâles, chez de nombreuses espèces dioïques (Massei et al., 2006 ; El Hajaji et al., 2010 ; Iszkulo et al., 2013 ; Dziedzic et al., 2020). Puis, selon le type du cultivar (plantes sauvage ou cultivée) ou le génotype de la plante (Gubbuk et al. 2010 ; Alan et al., 2022 ; Pérez-Ochoa et al. 2023 ; Salhi et al., 2025).

Le choix dans ce présent travail est porté sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) qui est une plante appréciée pour son importance médicinale (Baytop et al., 1984 ; Ali-Shtayeh et al., 2013), économique et culinaire (Dahmani et al., 2023). Il a été démontré que le caroubier possède diverses activités biologiques, à savoir antioxydantes, antitumorales et antibactériennes (Custodio et al., 2009 ; Meziani et al., 2015).

Plusieurs études ont été effectuées dans le monde sur la composition phénolique dans les feuilles et les gousses du caroubier du Portugal (Custodio et al., 2009); du Maroc (El hajaji et al.,2010; Elbouzidi et al., 2023); de l'Égypte (El dahshan et al., 2011) et de Tunisie (Dallali et al., 2018 ; Benayache et al., 2020). En, Algérie nous citons principalement les études menées par Djebari et al. (2024), Baba Ahmed et al.(2023), Ghanemi et Belarbi (2021) et Ghenanmi et al.(2017) à Tlemcen ; Yahiaoui et al.(2021) à Bouira ; Saci et al.(2020) et Meziani et al.(2015) à Bejaia.

Les objectifs du présent travail est en premier lieu de quantifier quelques composés phénoliques, par dosage colorimétrique, dans les extraits des fleurs du caroubier, en second lieu de comparer entre la composition phénoliques entre les fleurs de trois sexes (mâles, femelles et hermaphrodites) de deux types du caroubier à savoir le caroubier sauvage et le caroubier cultivé.

À ce jour, les études antérieurs réalisées dans un contexte comparable à celui de notre travail mais qui se sont focalisées sur d'autres organes à l'exemple celles d'**El hajaji et al. (2010)** ont analysé l'influence du sexe et du type de culture sur la teneur en composés phénoliques dans les feuilles (femelles spontanés et greffées, mâles spontanés) du caroubier du Maroc ainsi que **Custodio et al. (2009)** qui ont travaillé sur la composition phénoliques des feuilles (mâles, femelles et hermaphrodites) du caroubier cultivé au Portugal. De leur côté **Yahiaoui et al. (2021)** se sont intéressés aux extraits des feuilles et autres organes autres que les feuilles à savoir la pulpe et les graines des deux variétés greffée et spontanée du caroubier d'Algérie. Toutefois, aucune donnée n'est disponible sur la teneur en composés phénoliques dans les fleurs du caroubier, ni par rapport au sexe ou par rapport au type de cultivars. Ce travail vise donc à combler ce manque en apportant une contribution sur la composition phénolique des fleurs du caroubier et en complétant ainsi les données bibliographiques existantes sur l'espèce.

A la suite de l'introduction, le présent mémoire contient une synthèse bibliographique incluant les généralités sur : les métabolites secondaire en particulier les composés phénoliques, la famille des fabacées et l'espèce *Ceratonia siliqua* L. ainsi que les facteur influençant la teneur en composés phénoliques chez le caroubier, suivie de la partie matériels et méthodes décrivant en détail le protocole expérimental (extraction et différents dosages), les résultats obtenus sont ensuite exposés et discutés dans la partie résultats et discussion . Enfin pour conclure une synthèse des résultats les plus importants et quelques perspectives sont mentionnées dans la conclusion.

I. Synthèse bibliographique

I. 1. Métabolites secondaires des plantes

Les métabolites sont classés en deux grandes catégories : les métabolites primaires et secondaires (**Salam et al., 2023**). Les métabolites primaires (les acides aminés, les glucides, les acides nucléiques, les protéines, les lipides, les acides organiques et les hormones) qui sont souvent utilisés comme agents aromatisants et compléments nutritionnels ; cependant, ils ne sont pas largement utilisés dans le processus thérapeutique (**Monari et al., 2023**). Les métabolites secondaires, tels que les alcaloïdes, les caroténoïdes, les composés phénoliques, les tocophérols et les terpènes, sont couramment stockés dans les plantes et sont utilisés commercialement comme substances biologiquement actifs (arômes, parfums, produits pharmaceutiques) (**Sathasivam et al., 2024**). Ces substances jouent un rôle essentiel dans la confère d'un large éventail d'activités pharmacologiques, y compris les effets antimicrobiens, anti-inflammatoires, antioxydants, anticancéreux et cardioprotecteurs (**Medhi et Saikia, 2023**). Ils sont essentiels à la défense des plantes contre tout stress biotique et abiotique (Figure 01) où ils agissent comme une barrière chimique contre les attaques des herbivores et des agents pathogènes (**Kumar et al., 2025**).

I. 1. 1. Classification des métabolites secondaires

I. 1. 1. 1. Polyphénols totaux

Les polyphénols constituent l'une des classes de métabolites secondaires, en fonction de la voie de biosynthèse, du nombre de cycles aromatiques, d'atomes de carbone et de groupes hydroxyles, ils sont divisés en différentes sous-classes (Figure 02), telles que les phénols simples, les acides phénoliques, les flavonoïdes et les tanins (**Chiocchio et al., 2021**). Les polyphénols sont largement distribués dans tous les organes de la plante (**Harborne et al., 1989**). En général, les acides phénoliques se trouvent dans les graines, les feuilles, les racines et les tiges (**Robbins et al., 2003**).

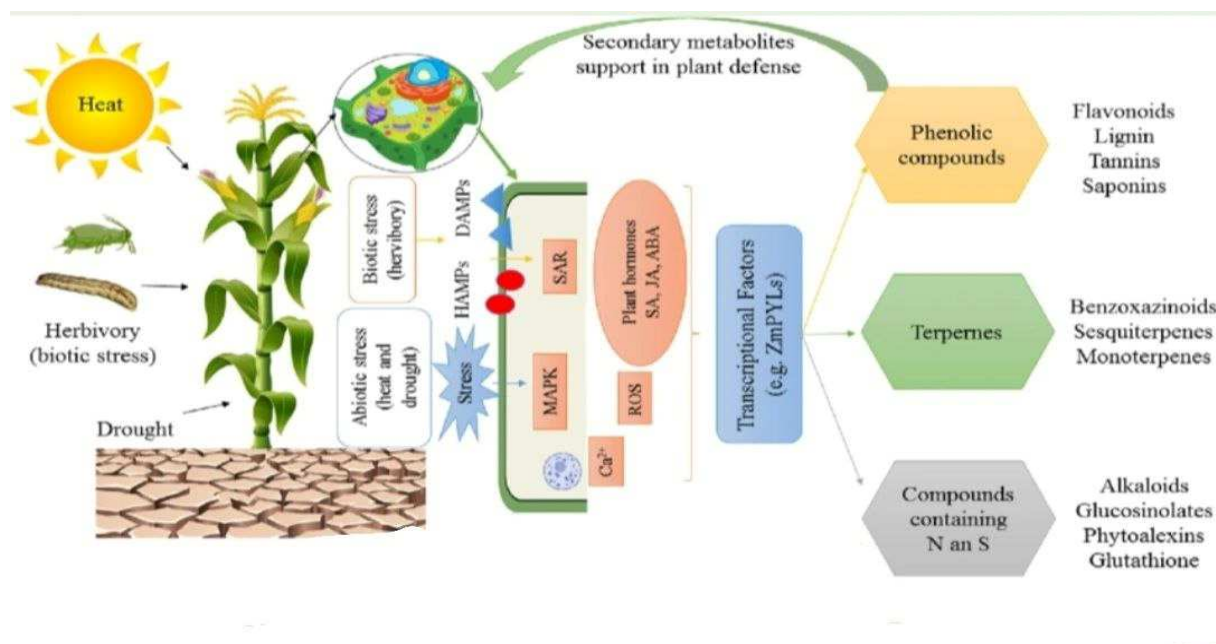


Figure 01. Production des métabolites secondaires chez les plantes en réponse aux stress biotique et abiotique. (Chavez-Arias.,2022 modifiée)

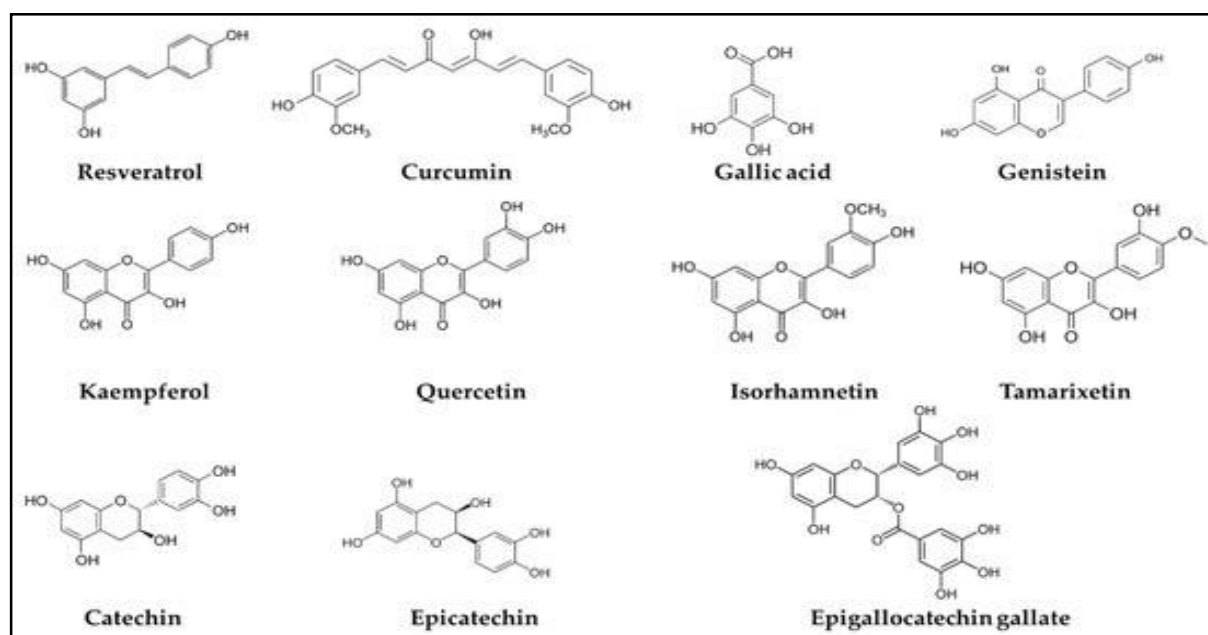


Figure 02. Structures chimiques des différents composés phénoliques (Esebrri et al., 2022)

I. 1. 1. 2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes (Figure 03) constituent le groupe majoritaire, ils sont constitués de deux cycles benzéniques (A et B) liés à un troisième cycle (C), un pyrane hétérocyclique, ou pyrone (**Vuolo et al., 2019**). Ils sont subdivisés en deux groupes: flavonoïdes avec un groupe hydroxyle sur C-3 du cycle C, appelés hydroxyflavonoïdes, et les flavonoïdes dépourvus de groupe hydroxyle, appelés 3-désoxyflavonoïdes. Les groupes hydroxyles confèrent aux flavonoïdes une grande capacité antioxydante. Ainsi, ils peuvent agir comme agents réducteurs, donneurs d'hydrogène, piègeurs de radicaux superoxydes et d'oxygène singulet. Les flavonoïdes peuvent également activer des enzymes antioxydantes (**Guevara et al., 2018**)

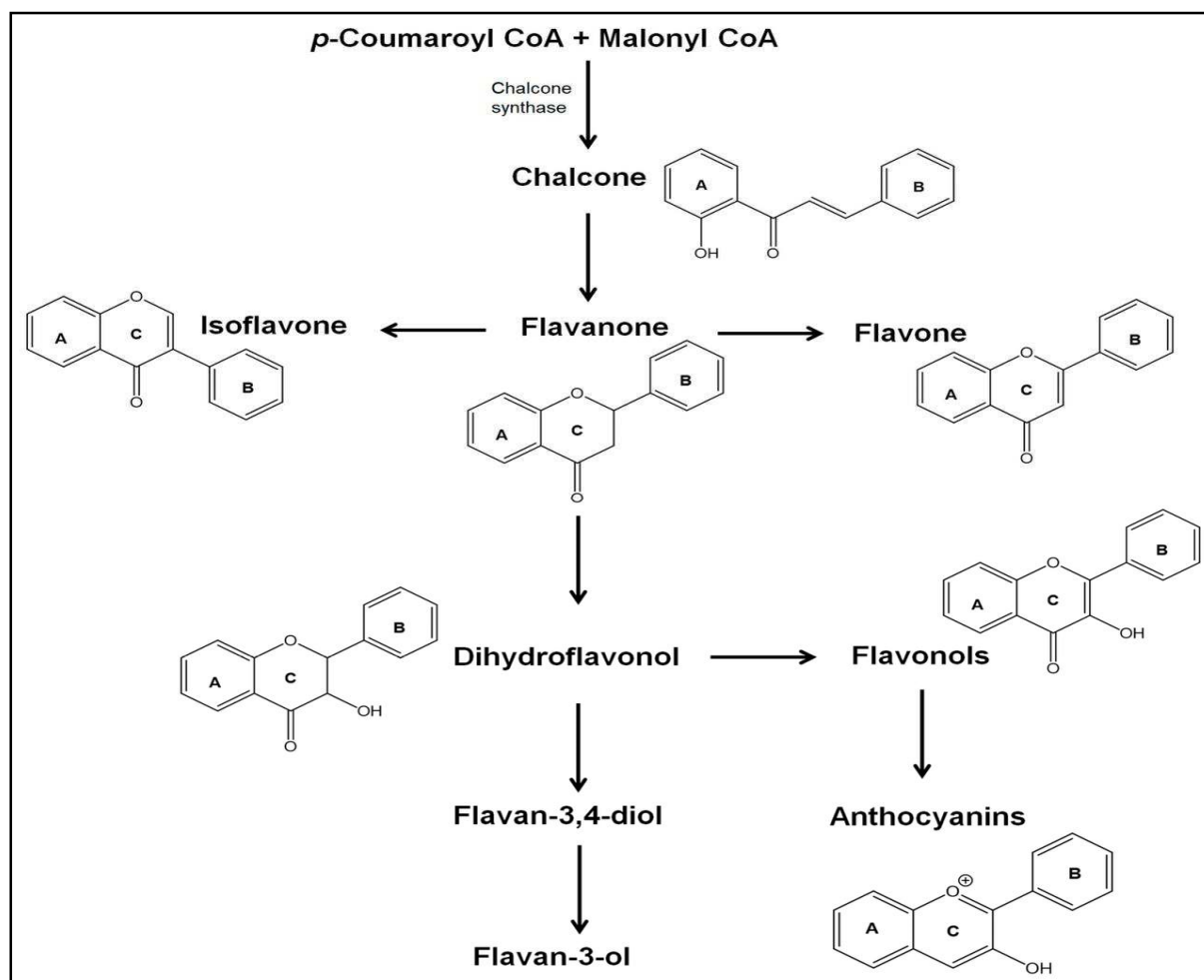


Figure 03. Biosynthèse des flavonoïdes (**Dias et al., 2021**)

I. 1. 1. 3. Tanins

Les tanins sont des polyphénols d'un grand poids moléculaire, généralement divisés en en tanins hydrolysables (Figure 04) caractérisés par un monosaccharide, généralement le D-glucose, estérifié par une ou plusieurs molécules d'acide gallique (gallotannins) ou d'acide ellagique (ellagitannins) et en tanins condensés (Figure 05) (proanthocyanidines), polymères constitués d'unités flavonoïdes (**Bravo et al., 1998**).

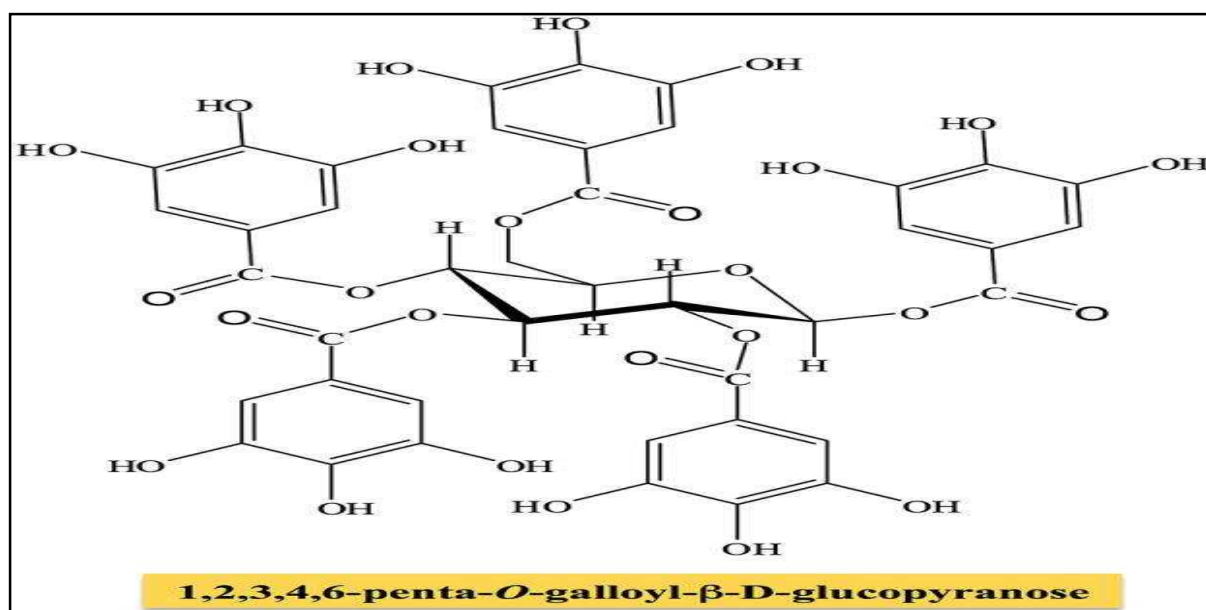


Figure 04. Structure d'un tanin hydrolysable Pentagalloyl-glucose. (Smeriglio et al., 2016)

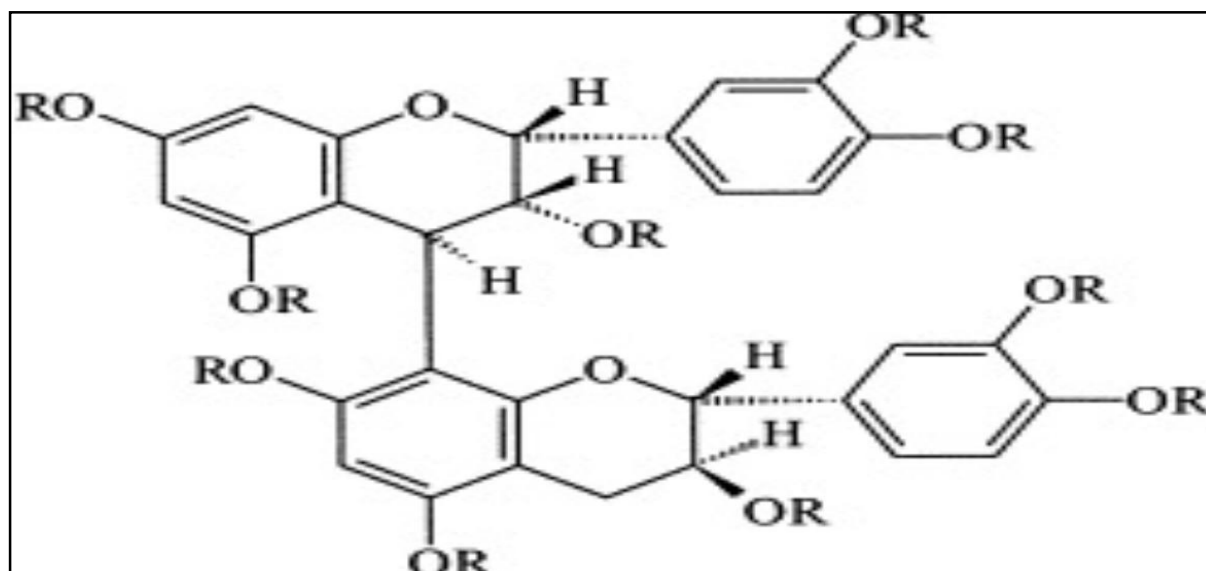


Figure 05. Structure d'un tanin condensé (Procyanidine B1). (Weinges et al., 2001)

I. 1. 1. 4. Anthocyane

Les anthocyanes (Figure 06) également appelés anthocyanidines, contiennent des groupes acides et alcalins. Ils se trouvent dans diverses plantes sous forme de pigments naturels hydrosolubles, elles constituent leur principal colorant (Yazhen et al., 2019) responsables de la couleur rouge, violet et bleu de certains légumes et de fruits (Kong et al., 2003).

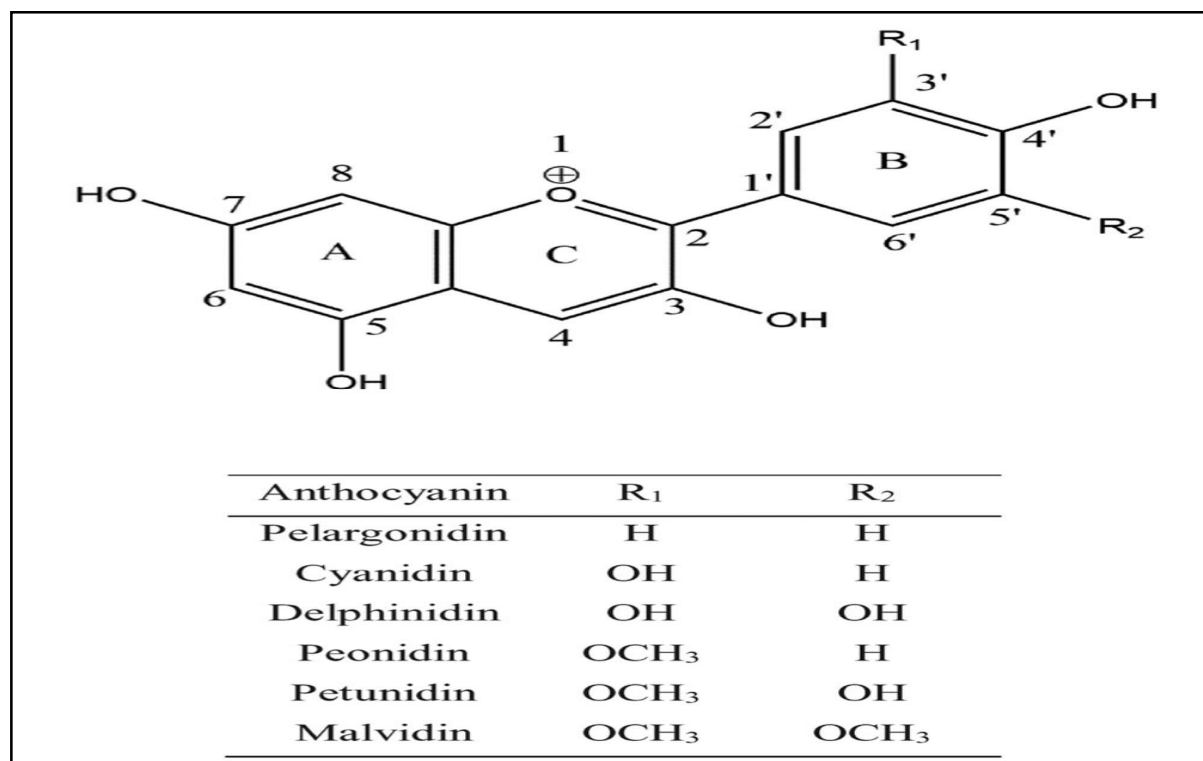


Figure 06. Structure générale des anthocyanes (modifiée d'après Iacobucci et Sweeny, 1983). (Zhao et al., 2018)

I. 2. Intérêt d'étude des métabolites secondaires

Plusieurs molécules appartenant aux métabolites secondaires tels que le β -carotène, la vitamine E, l'acide ascorbique et d'autres composés bioactifs agissent comme des antioxydants responsables de la protection des cellules saines contre les facteurs causant le stress oxydatif et elles aident à éliminer les radicaux libres (Madsen et Bertelsen 1995 ; Rice-Evans et al., 1997 ; Diplock et al., 1998). Les métabolites secondaires jouent aussi un rôle majeur dans la prévention de maladies telles que les maladies neurodégénératives, l'ischémie cérébrale et l'athérosclérose (Uddin et al., 2008 ; Jayasri et al., 2009) comme la physostigmine, la galantamine, l'huperzine A, le resvératrol et la curcumine ont un impacte majeur dans le traitement de la maladie d'Alzheimer (Julian et Piki 1935 ; Sitaram et al.,

1978; McCaleb, 1990). Par ailleurs, les métabolites secondaires jouent un rôle dans la communication de la plante avec d'autres organismes et sa protection contre tout stress abiotique (rayons UV-B) ou biotique (les microbes et les herbivores) (Ballhorn et al., 2009; Madiha et al., 2018).

I. 3. Facteur influençant la teneur en substance bioactive de la plante

Les facteurs environnementaux conditionnent la survie et la croissance des plantes. Des études ont montré que des plantes d'une même espèce et qui sont cultivées dans des environnements différents présentent une concentration différente d'un métabolite secondaire particulier (Ramakrishna et Ravishankar, 2011 ; Radušienė et al., 2013). Cela s'explique par le fait que la plante doit produire une quantité et une qualité spécifiques de métabolite secondaire pour faire face à un stress environnemental (Figure 07) (Poonam et al., 2021).

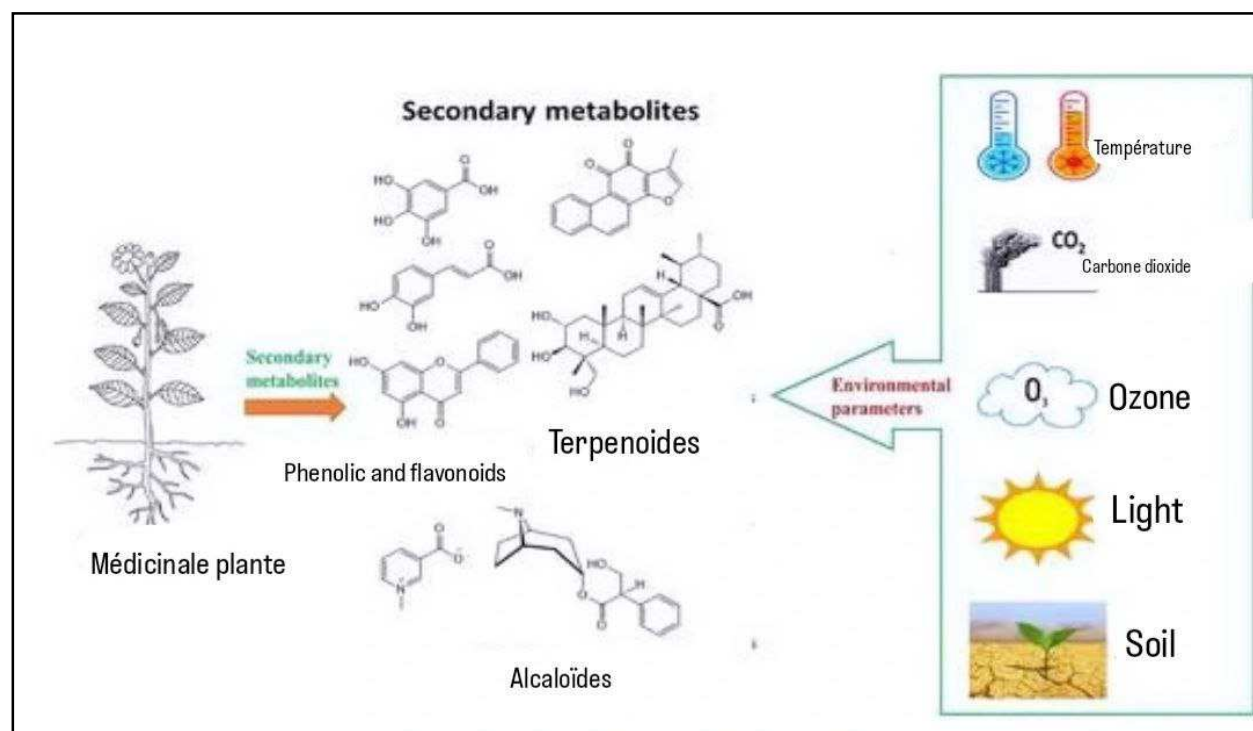


Figure 07. Influence des facteurs environnementaux sur la synthèse et la teneur des métabolites secondaires (Poonam et al., 2021)

I. 4. Généralités sur la famille des fabacées

La famille des Légumineuses, ou Fabacées est considérée parmi les plus grandes familles de plantes à fleurs, elle constitue le troisième groupe de plantes avec 19 400 espèces réparties en environ 730 genres (**Rahman et al., 2014**). Les plantes appartenant à cette famille sont utilisées par l'homme comme cultures, engrais verts et fourrages. Elles sont également utilisées pour produire une large gamme de produits naturels, notamment des arômes, des poisons et des colorants et elles jouent aussi un rôle important en médecine traditionnelle (**Patel et al., 2014**). Historiquement et traditionnellement, ces plantes représentent un traitement pour de nombreuses maladies (**Ahmad et al., 2016**). Parmi ces plantes le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) qui fait l'objet du présent travail.

I. 4. 1. Présentation du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.)

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est un arbre vivace de la famille des Fabacées (Légumineuses). Originaire du bassin méditerranéen, on le retrouve aujourd'hui dans de nombreuses régions du monde, notamment l'Amérique du Nord et du Sud, l'Afrique et l'Australie, cette plante est utilisée par les humains depuis l'Antiquité, elle est appréciée pour son importance économique et culinaire (**Dahmani et al., 2023**). Ses gousses, aussi connues sous le nom de caroube, sont utilisées comme source de nourriture pour les humains et le bétail (**Brassesco et al., 2021; Basharat et al., 2023**) vu leur richesse en glucides et en protéines et elles peuvent être transformées en poudre et utilisées comme substitut du chocolat (**Loullis et al., 2018**). Les feuilles, l'écorce et les graines sont traditionnellement utilisées en médecine pour traiter diverses maladies, notamment la diarrhée, le diabète et l'hypertension (**Baytop et al., 1984; Ali-Shtayeh et al., 2013**). Outre ses utilisations culinaires, la caroube possède plusieurs activités pharmacologiques, notamment ses effets antioxydants, antidiarrhéiques, antibactériens, antiulcéreux et anti-inflammatoires (**Rtibi et al., 2015; Rtibi et al., 2016**).

I. 4. 2. Classification et morphologie de *Ceratonia siliqua* L

Le nom scientifique du caroubier est *Ceratonia siliqua*, vient du grec « keras », qui signifie corne, et du latin « siliqua », faisant référence à la dureté et à la forme de la gousse (**Gioxari et al., 2022**). Son nom commun vient de l'hébreu « kharuv » (**Battle et al., 1997**). L'espèce *Ceratonia siliqua* L. appartient à la sous-famille des Caesalpinioïdæ faisant partie de l'ordre des Fabales (Rosales) et la classe des Magnoliopsida (**Quezel et al., 1963**).

Le caroubier se caractérise par des feuilles persistantes assez grandes (10 à 20 cm de longueur), composées de 4 à 10 folioles ovales ou elliptiques (3 à 7 cm de longueur) opposées et des gousses d'abord vertes, puis elle devient brunes foncées à maturité (Figure 09). La morphologie florale chez cette espèce est très complexe: on peut distinguer des inflorescences mâles avec des étamines courtes ou longues, des inflorescences femelles avec des étamines rudimentaires et, occasionnellement, des inflorescences hermaphrodites (Figure 08) (Benmahioul et *al.*, 2011).

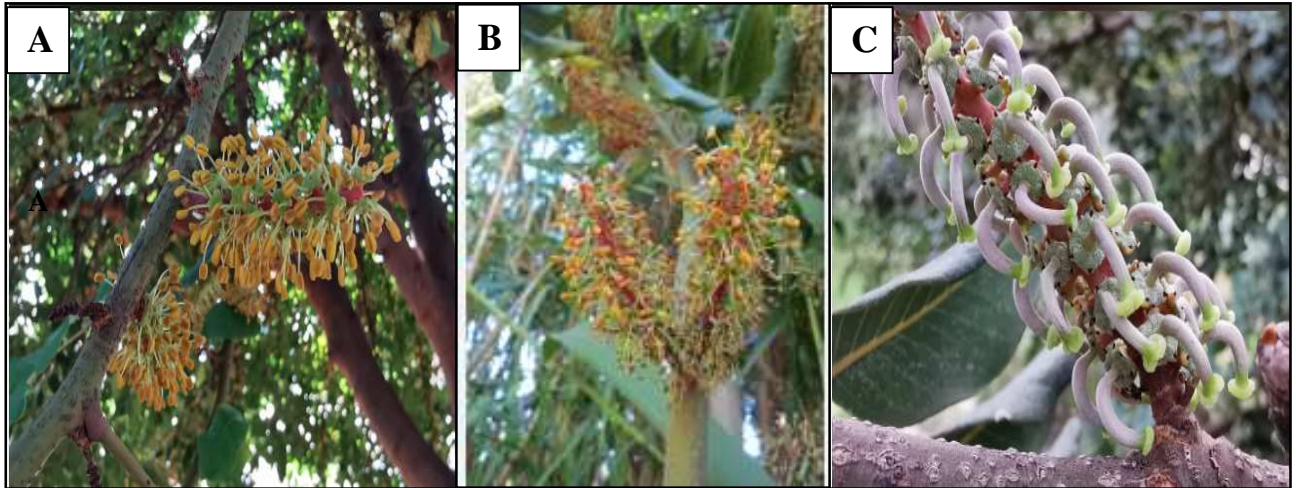


Figure 08. Fleurs du caroubier (A : mâles, B : hermaphrodites, C : femelles) (<https://inaturalist.ala.org.au/taxa/82742-Ceratonia-siliqua>)



Figure 09. A : Gousses immatures, B : matures du caroubier (<https://inaturalist.ala.org.au/taxa/82742-Ceratonia-siliqua>)

I. 4. 3. Composition phytochimique du caroubier

Les composés phénoliques du caroubier varient considérablement, ils sont influencés par des facteurs tels que l'environnement, le stade de maturation et les parties de l'arbre (Owen et al., 2003). Les méthodes HPLC ont été utilisées pour identifier les polyphénols dans les gousses du caroubier, révélant la présence de tanins condensés (proanthocyanidines), composés de groupes flavan-3-ol et de leurs esters galloyl, d'acide gallique, de catéchine, d'épicatéchingallate (ECG), d'épigallocatechingallate (EGCG) et de glycosides de quercétine et les tanins hydrolysables (gallotanines et ellagitanines) dans les gousses de caroubier (Figure 10) (Avallone et al., 1997; Corsi et al., 2002; Ortega et al., 2009) et la lutéoline-7-glucoside, suivie de l'épicatéchine, de l'apigénine-7-glucoside, de la quercétine-3- O -glucoside, de l'acide caféique, de l'acide gallique et de l'acide chlorogénique dans les feuilles du caroubier (Dahmani et al., 2023).

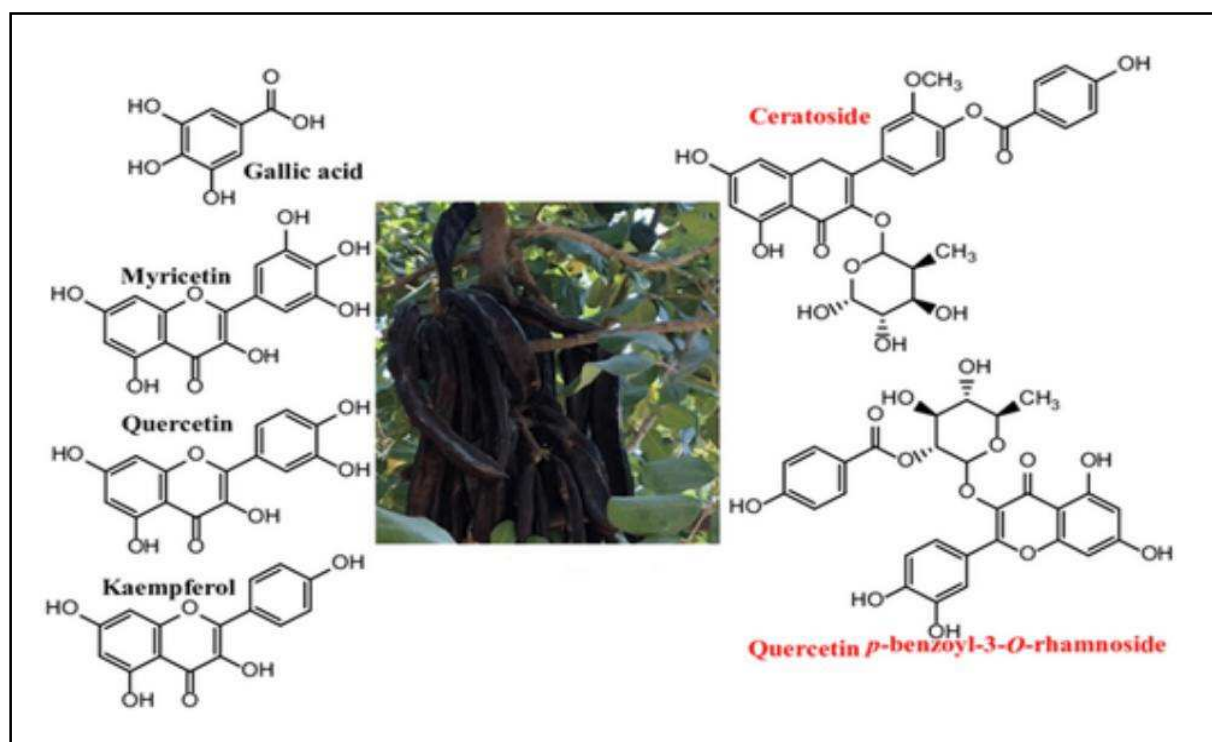


Figure 10. Composés chimiques présents dans la gousse *Ceratonia siliqua* L. (Ali et al., 2023)

I. 4. 4. Facteur influençant la teneur en composés phénoliques de *Ceratonia siliqua* L.

Il a été démontré que les teneurs en composés phénoliques chez le caroubier varient selon plusieurs facteurs tels que : le sexe et le type du cultivar, la préparation des échantillons, l'extraction et la méthode d'analyse (Custódio *et al.*, 2009; Custódio *et al.*, 2011), la polarité du solvant utilisé lors du processus d'extraction (El Hajaji *et al.*, 2010), la partie de la plante (pulpe, graines, fibre, feuille) (El bouzdoudi *et al.*, 2017; Saci *et al.*, 2020), l'origine géographique, la date de récolte et le climat et, en fin de compte, par l'état nutritionnel global de l'arbre (Correia *et al.*, 2018).

Selon une étude menée par Correia *et al.* (2008) sur un type de cultivar portugais « Mulata » cultivé dans deux types de sol, un sol calcaire et un sol acide. Les résultats ont révélé que les gousses provenant des arbres « Mulata » cultivés dans des sols acides avaient la teneur totale en phénol la plus élevée tandis que les gousses issues des sols calcaires avaient une teneur en phénol moins importante. De plus, une autre étude réalisée par Gedah *et al.* (2021) sur l'impact de la température de torréfaction sur les composés bioactifs de la poudre de caroube, les résultats obtenus ont démontré que les échantillons de caroube torréfiés avaient des teneurs en polyphénols plus élevées que les échantillons témoins (non torréfiés) ainsi que la méthode de préparation de la poudre pourrait avoir un impact significatif sur la teneur de ces composés (Sahin *et al.*, 2009). El hajaji *et al.* (2011) ont également affirmé dans leur étude, sur trois genres (femelles spontanées, mâles spontanés, femelles greffées) du caroubier du Maroc, que la teneur en composés phénoliques était significativement influencée par la variété de l'arbre.

II. Matériels et méthodes

II-1. Matériel végétal

Les échantillons (fleurs du caroubier) (Figure.12). Ont été récoltés en mois de novembre 2024 au niveau de deux stations situées dans la wilaya de Bejaia à savoir le Parc National de Gouraya et Taghzouith (Figure.11).

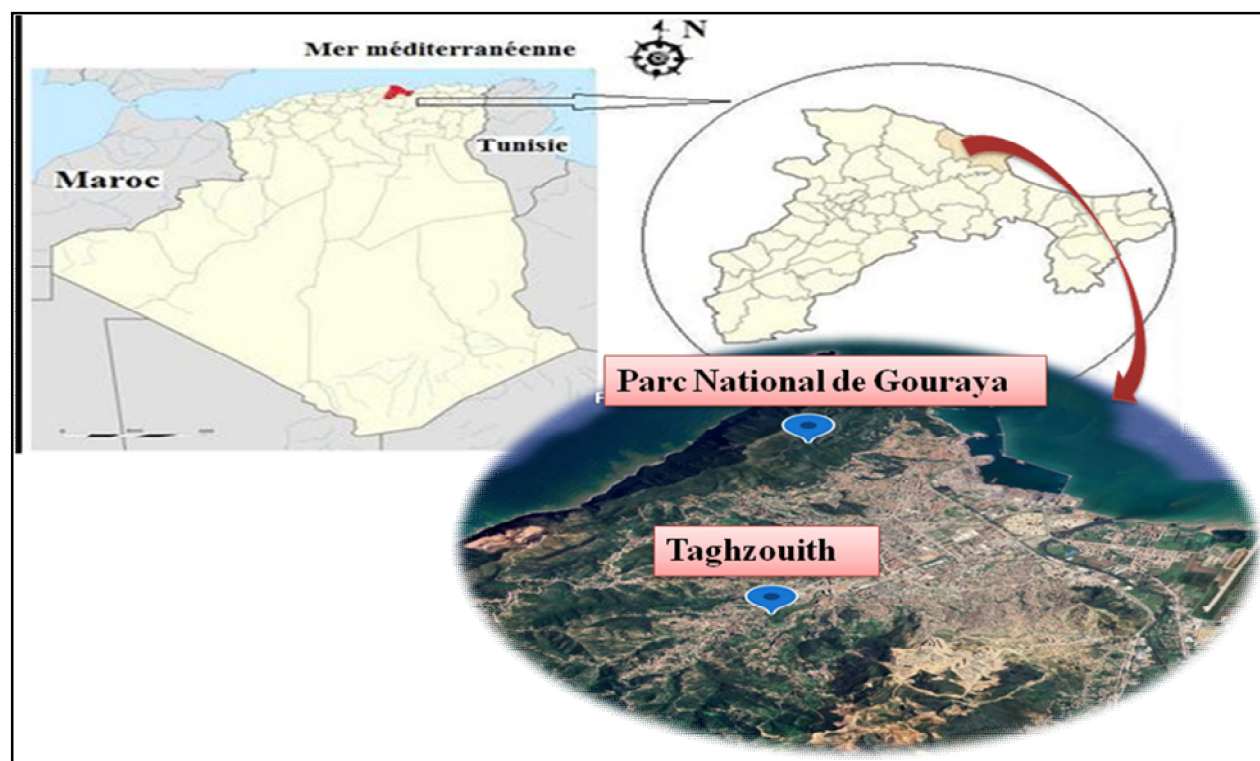


Figure 11. Région et stations d'étude (Idjeraoui et al., 2019) + image satellitaire de la station d'étude (Google Earth)

De la station Parc National de Gouraya nous avons échantillonné les fleurs du caroubier sauvage où le caroubier pousse naturellement.

- Fleurs des pieds mâles du caroubier sauvage (σ^s);
- Fleurs des pieds hermaphrodites du caroubier sauvage (HS);
- Fleurs des pieds femelles du caroubier sauvage (ϕ^s);

De la station Taghzouith (une propriété privée) nous avons ramené les fleurs du caroubier cultivé.

- Fleurs des pieds femelles du caroubier cultivé (ϕ^c);
- Fleurs des pieds hermaphrodites du caroubier cultivé (HC);
- Fleurs des pieds mâles du caroubier cultivé (σ^c);



Figure 12. Photographies des fleurs des trois sexes du caroubier (*Ceratonia siliqua L.*)

Les échantillons sont d'abord séchés à l'air libre pendant 25 jours à l'abri de la lumière. Une fois secs ils sont broyés à l'aide d'un broyeur électrique puis tamisés (250 μ m), la poudre obtenue est conservée dans des flacons opaques, elle est par la suite utilisée pour l'extraction des composés phénoliques.

II.2. Extraction des composés phénoliques

L'extraction est réalisée selon la méthode décrite par **Oomah (2010)**, qui consiste à dissoudre 1,25 g de la poudre (fleurs) dans 50 ml d'éthanol à 80%. Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante suivi d'une centrifugation pendant 10 mn à 3000 tours/mn. Le surnageant, contenant les composés phénoliques extraits, est récupéré puis conservé au frais dans des flacons opaques.

II. 3. Dosages colorimétriques

II. 3. 1. Dosage des polyphénols totaux

➤ Principe

Le réactif de Folin-Ciocalteu, est un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), ce réactif oxyde les composés phénoliques (Figure.13); les oxydes métalliques produits sont de couleur bleue, dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans l'échantillon. (**Boizot et Charpentier, 2006**).

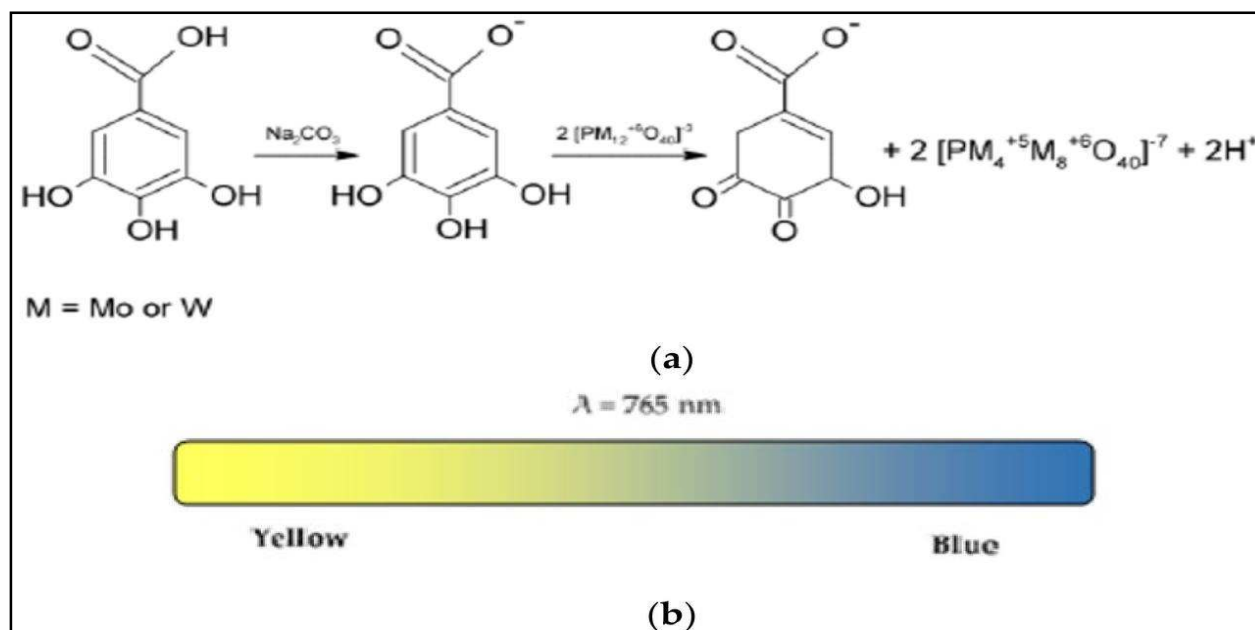


Figure 13 : Réaction entre les composés phénoliques et les dérivés des acides phosphotungstique et phosphomolybdique en milieu alcalin, entraînant la formation d'une couleur bleue par la méthode de Folin-Ciocalteu (a); Variation de couleur observée dans l'essai (b). (Munteanu et al., 2021)

➤ Protocole

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

Dans des tubes à essais, 500 μl de l'extrait dilué sont mélangés avec 2500 μl de folin-ciocalteu dilué (1/10). Après agitation, le mélange est incubé pendant 03 mn à température ambiante, Ensuite, 2 000 μl de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 7,5 % sont rajoutés.

Les tubes sont ensuite placés dans un bain marie à 50°C pendant 05 mn et l'absorbance est mesurée à 760 nm.

Un témoin est préparé selon le même protocole, en remplaçant l'extrait par 500 μL d'éthanol. L'acide gallique est le standard le plus souvent employé dans la Méthode au Folin-Ciocalteu (**Maisuthisakul et al, 2008**). Une courbe d'étalonnage est réalisée en parallèle en utilisant l'acide gallique. Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent d'acide gallique par gramme de matière sèche. (mg EAG/g ms).

II. 3. 2. Dosage des flavonoïdes

➤ Principe

La formation d'un complexe jaunâtre, lors de l'ajout du chlorure d'aluminium, est due à la fixation des ions Al^{3+} sur les atomes d'oxygène, présents sur les carbones 4 et 5 des flavonoïdes (Figure.14) (**Bahorun et al., 1996**).

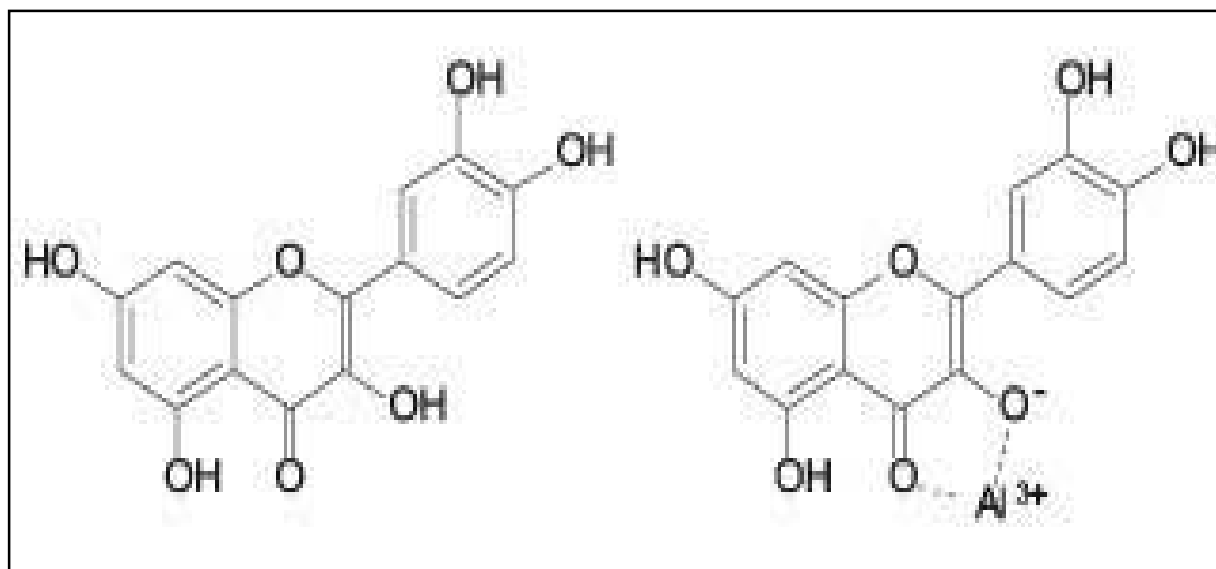


Figure 14 : Principe de réaction des flavonoïdes avec le chlorure d'aluminium AlCl_3 (**Frederic et al., 2010**)

➤ Protocole

La méthode de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) décrite par (**Djeridane et al., 2006**) est utilisée pour quantifier les flavonoïdes dans nos extraits. Pour cela un volume de 1000 μl d'extrait dilué est mélangé avec 1000 μl de solution d' AlCl_3 (2%). Après 10 minutes d'incubation, l'absorbance est effectuée à 430 nm. La quantification des flavonoïdes est réalisée à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie avec de 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 ms).

II. 3. 3. Dosage des tanins hydrolysables

➤ Principe

Les tanins hydrolysables réagissent avec le trichlorure ferrique (FeCl_3) et donnent une coloration bleue mesurée par spectrophotométrie (Figure.15) (**Mamadou, 2002**).

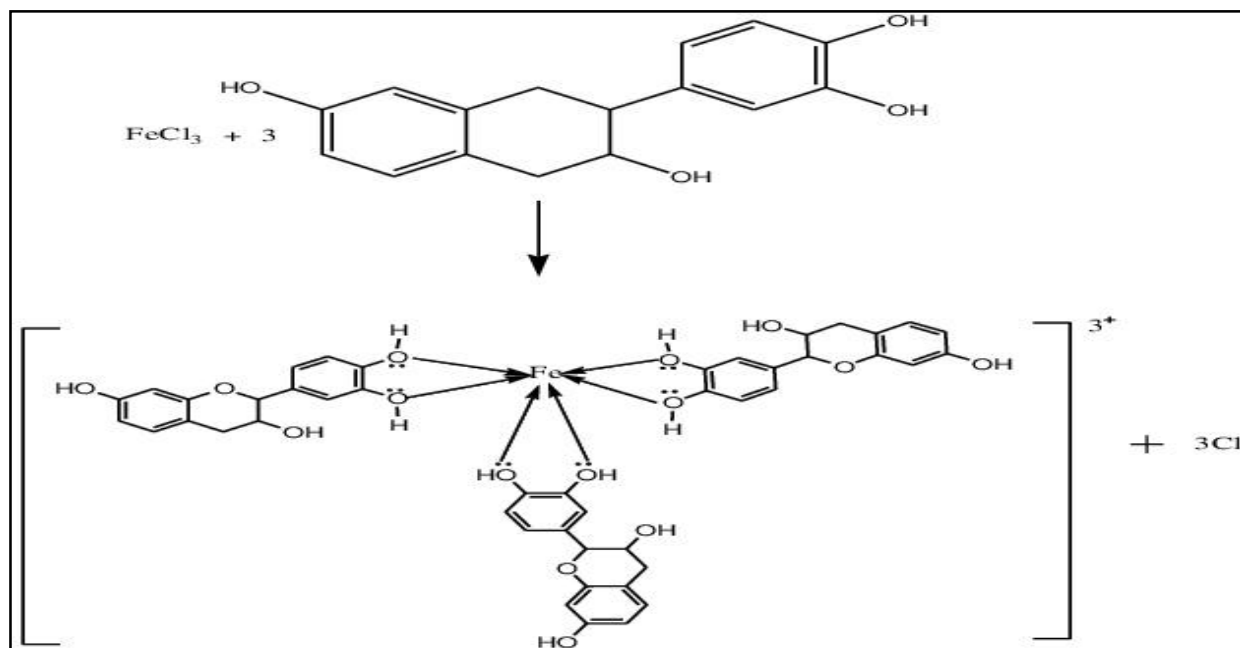


Figure 15 : La réaction entre les tanins et FeCl_3 (Ergina, 2014)

➤ Protocole

Un volume de 01 ml d'extrait éthanolique est mélangé avec 3,5 ml de FeCl_3 (0,01 M) préparé dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl , 0,01 M). Le mélange est ensuite homogénéisé. La mesure d'absorbance est réalisée à 660 nm. La teneur en tanins Hydrolysables est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage obtenu avec l'acide tannique. Les résultats sont exprimés en mg d'équivalent Acide tannique par gramme de matière sèche (EQAT/g ms).

II. 3. 4. Dosage des tanins condensés

➤ Principe

La méthode à la vanilline décrite par **Deshpande *et al.*, (1986)** est utilisée pour le dosage des tanins condensés. Cette méthode est basée sur la capacité de la vanilline à réagir avec les unités des tanins condensés dans un milieu acide pour produire un complexe rouge mesuré à 500 nm. (Figure.16)

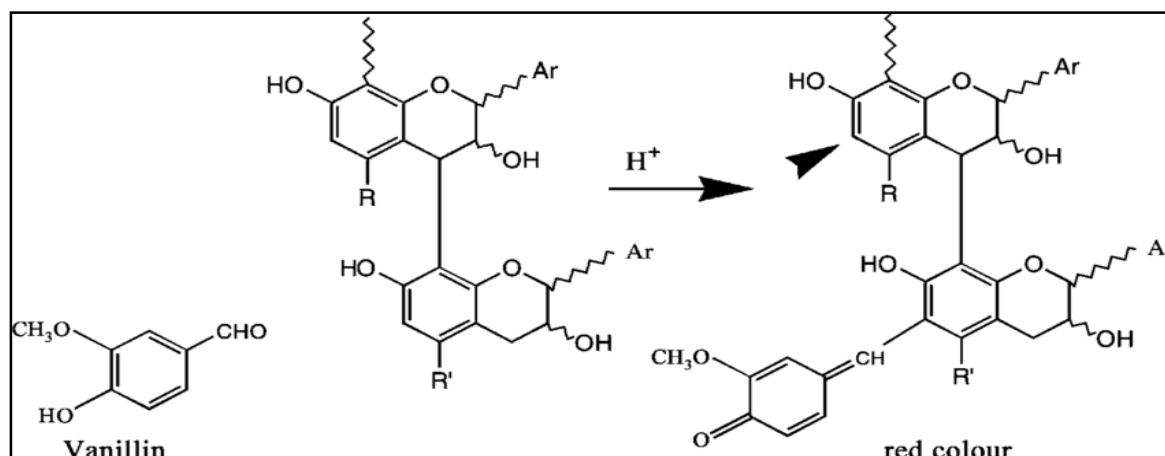


Figure n° 16 : Principe de réaction des tanins condensés avec la vanilline (N Pell *et al.*, 2001)

➤ Protocole

05ml du réactif à la vanilline HCl 24% est ajouté 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 établie à partir de solutions standards de Catéchine. Les résultats sont exprimés en mg d'équivalent Catéchine par gramme de matière sèche (mg EQC/g ms).

II. 3. 5. Dosage des anthocyanes

➤ Principe

Les anthocyanes subissent des transformations structurelles réversibles en fonction du pH, manifestées par des spectres d'absorption différents. La forme (oxonium) prédomine à pH 1.0 et la forme incolore (hémicétal) à pH 4.5. Le contenu en anthocyanes a été déterminé par Méthode pH qui utilise deux systèmes tampons : tampon du chlorure de potassium (pH 1,0 ; 0,025 M) et tampon d'acétate du sodium (pH 4,5, 0,4 M).

➤ Protocole

Les extraits ont été mélangés avec 3,6 ml de tampons correspondants puis les absorbances ont été mesurées à 510 et 700 nm. Les résultats ont été exprimés par mg de cyanidin -3- glucoside par g matières sèche (mg EGC/g ms) (Elfalleh *et al.*, 2011).

La valeur des absorbances des deux échantillons est calculée comme suit :

$$A = [(A_{520} - A_{700})_{\text{pH}1.0} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}4.5}]$$

Ci- dessous la formule utilisée pour le calcul de la concentration des anthocyanes :

$$TA = \frac{A \times PM \times DF}{\epsilon \times 1} \times 1000$$

- **TA** : teneur en anthocyanines en mg d'équivalent cyanidine-3-glycoside / g ;
- **PM** : poids moléculaire de cyanidine-3-glycoside (449,2 g/mol)
- **DF** : facteur de dilution ;
- **ϵ** : coefficient d'extinction molaire (26900 L mol⁻¹cm⁻¹).

II. 4. Analyse statistique

Les résultats obtenus sont soumis à une analyse statistique en utilisant le logiciel Excel version 2016. Une analyse de la variance à deux facteurs a été réalisée pour mettre en évidence les effets du sexe et du type de culture ainsi que l'effet combiné des deux facteurs sur la composition phénolique des fleurs du caroubier sauvage et cultivé de la région de Bejaia. Ensuite, un test de Student a été réalisé à l'aide du logiciel PLANETCALC pour comparer les moyennes des différents groupes.

III. Résultats et Discussions

L'objectif de notre travail est de quantifier et de comparer entre les teneurs en composés phénoliques notamment les polyphénols totaux, les flavonoïdes, les tanins (condensés et hydrolysables) et les anthocyanes dans les extraits des fleurs (mâles, femelles et hermaphrodites) du caroubier sauvage et cultivé de la région de Bejaia. Ci-dessous un rappel des abréviations (Tableau I) des échantillons des fleurs traitées dans le présent travail.

Tableau I. Abréviation des échantillons des fleurs de deux types du caroubier

HC/ HS	Fleurs hermaphrodites du caroubier cultivé/ hermaphrodites du caroubier sauvage
♀C/♀S	Fleurs femelles du caroubier cultivé Fleurs femelles du caroubier sauvage
♂C/♂S	Fleurs mâles du caroubier cultivé/ mâles du caroubier sauvage

III.1. Teneurs en polyphénols totaux

La figure 17 illustre les teneurs en polyphénols totaux exprimés en (mg EAG/g ms) quantifiées dans les différents extraits des fleurs du caroubier sauvage et cultivé.

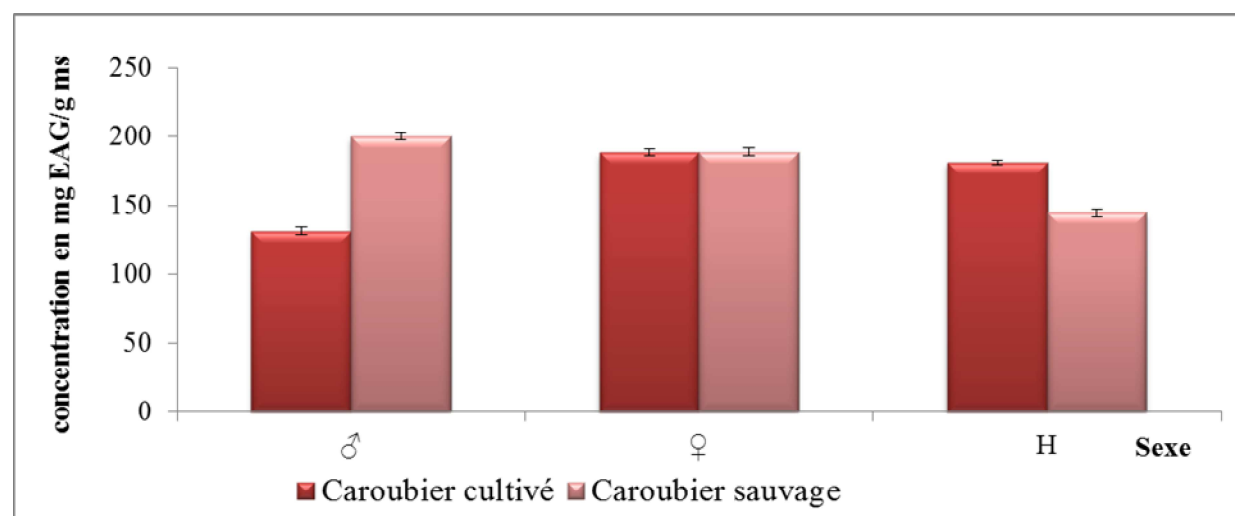


Figure 17 : Teneurs en polyphénols totaux dans les fleurs des différents sexes du caroubier sauvage et cultivé

Les résultats mentionnés dans la figure 17 montrent que pour le caroubier cultivé, ce sont les extraits des fleurs femelles et hermaphrodites qui contiennent plus de polyphénols totaux ($\text{♀C} = 188,21 \pm 2,20$ mg EAG/g ms ; $\text{HC} = 181,14 \pm 1,52$ mg EAG/g ms) par rapport aux extraits des fleurs mâles ($\text{♂C} = 131,27 \pm 2,93$ mg EAG/g ms). En revanche, pour le

caroubier sauvage ce sont les fleurs mâles qui montrent des teneurs plus importantes en polyphénols totaux ($\text{♂S} = 199,67 \pm 2,65 \text{ mg EAG/g ms}$) comparativement aux fleurs hermaphrodites ($\text{HS} = 147,88 \pm 2,88 \text{ mg EAG/g ms}$) et femelles ($\text{♀S} = 188,62 \pm 2,77 \text{ mg EAG/g ms}$). Nos résultats sont supérieurs à ceux trouvés par **Custodio et al. (2009)** sur les feuille mâles ($30,7 \pm 2,1 \text{ mg EAG/g ms}$), femelles ($28,8 \pm 2,6 \text{ mg EAG/g ms}$) et hermaphrodites ($12,3 \pm 1,1 \text{ mg EAG/g ms}$) du caroubier cultivé du Portugal.

De la lecture des résultats nous avons constaté que les polyphénols totaux ont été mieux estimés dans les extraits des échantillons issus de la station sauvage, ces différences entre les plantes sauvages et cultivées pourraient être dues aux conditions environnementales (la température, les rayons UV, l'humidité, les nutriments du sol, le contrôle des mauvaises herbes) d'après **Salhi et al. (2025)**. Il a également été rapporté que les basses températures favorisent la formation des composés phénoliques (**Sharma et al., 2019**). D'après **Zhang et al. (2019)**, le stress dû à la sécheresse peut diminuer la teneur en composés phénoliques chez les femelles mais pas chez les mâles.

De plus, il a été constaté que le nombre de fleurs par inflorescence est le plus élevé chez les cultivars mâles par rapport aux cultivars hermaphrodites et femelles (**Retana et al. 1994**) ce qui peut expliquer la forte teneur en polyphénols. **Retana et al. (1990)** ont expliqué que les fleurs femelles de *Ceratonia siliqua* attirent beaucoup moins d'insectes pollinisateurs que les mâles.

Notre résultat pour les fleurs femelles, ne concorde pas avec celui d'**ELHajaji et al. (2010)** constaté dans les extraits des feuilles, les auteurs ont montré des teneurs élevées en polyphénols totaux dans les feuilles des femelles greffées cultivées par rapport à celle des femelles spontanées ou sauvages.

Vu le manque d'études sur la composition chimique des fleurs du caroubier, les résultats de ce travail sont comparés avec ceux des fleurs des autres plantes en particulier les espèces appartenant à la famille des Fabacées.

La teneur la plus élevée en polyphénols totaux des différentes fleurs de *Ceratonia siliqua* L ($199 \pm 17,58 \text{ mg EAG/g MS}$) est supérieure à celle trouvée dans l'extrait des fleurs *Clitoria ternatea* traitée par **kuswandri et al. (2022)** et **Buddhika et al. (2021)** qui ont constaté des concentrations allant de $24,07 \pm 2,29 \text{ mg GAE/g}$ à $53,62 \text{ mg GAE/g}$. et des fleurs de *Vicia faba* L ($137,78 \text{ mg EAG/g MS}$) examinées par **Topal et al. (2020)** et aussi dans les différents extraits de *Calycotome spinosa* L. (acétate d'éthyle ($81,45 \pm 0,6 \text{ mg EAG/g}$) et n-butanol ($96,06 \pm 2,72 \text{ mg EAG/g}$) mentionnés dans l'étude de **Cherfia et al. (2017)**.

Une analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs (Tableau II) a été réalisée pour évaluer l'effet du sexe (hermaphrodite, mâle, femelle) et le type de culture du caroubier (cultivé, sauvage) sur la concentration totale en polyphénols des fleurs de différents sexes du caroubier.

Tableau II. Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en polyphénols totaux des différentes fleurs de *Ceratonia siliqua* L. selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)

Facteurs de variation	F observé	P-value	F critique
Sexe	170,37	1,54992E-09	3,88
Type cultivé/sauvage)	97,97	4,0002E-07	4,74
Interaction (sexe-type de caroubier)	623,79	7,47E-13	3,88

P-value<0,05 ; F critique<F observée = différence significatif

Les résultats de l'ANOVA, à deux facteurs, présenté dans le tableau II révèlent que le sexe des fleurs exerce un effet significatif sur la concentration en polyphénols totaux. En effet la valeur F obtenue (170,37) dépasse largement la valeur critique (3,88) associé à une P-value de $1,55 \times 10^{-9}$ très inférieur au seuil de signification 0,05. Cette différence statistiquement significative indique que la teneur en polyphénols varie selon le sexe des fleurs, tel qu'il a été rapporté par **Custodio et al. (2009)** que le sexe affectait significativement le profil phénolique des feuilles du caroubier. Concernant, le type de culture du caroubier (sauvage ou cultivé), les résultats indiquent également un effet significatif ($F = 97,97$; $p = 4,00 \times 10^{-7} < 0,05$) sur la teneur en polyphénols des fleurs du caroubier ceci est en accord avec l'étude menée par **Emmons et al. (2001)** qui ont observé des différences significatives entre les cultivars pour les concentrations de la majorité des composés phénoliques mesurés chez *Avena sativa* L.

Toutefois, l'analyse a mis en évidence une interaction hautement significative entre le sexe et le type de culture du caroubier ($F = 623,79$; $P = 7,47 \times 10^{-13} < 0,05$). Cette interaction indique que l'effet du sexe dépend du type de caroubier, ce qui implique une influence combinée de ces deux facteurs sur la synthèse des polyphénols.

L'analyse de l'ANOVA est suivie par le test de Student (Annexe) qui a révélé plusieurs différences significatives citons celles qui se trouvent d'abord entre les fleurs hermaphrodites cultivées (HC) et sauvages (HS), ensuite entre les fleurs hermaphrodites (HC) et mâles (♂C) de la station cultivée, puis entre les fleurs hermaphrodites sauvages (HS) et les

mâles cultivés (σ° C), après entre les mâles des deux cultures (σ° C : σ° S) et les femelles sauvages (φ° S), enfin entre les fleurs mâles sauvages (σ° S) et femelles cultivées (φ° C).

III.2. Teneur en Flavonoïdes

La figure ci-dessous résume les résultats relatifs aux flavonoïdes quantifiés dans les différents extraits des fleurs du caroubier sauvage et cultivé.

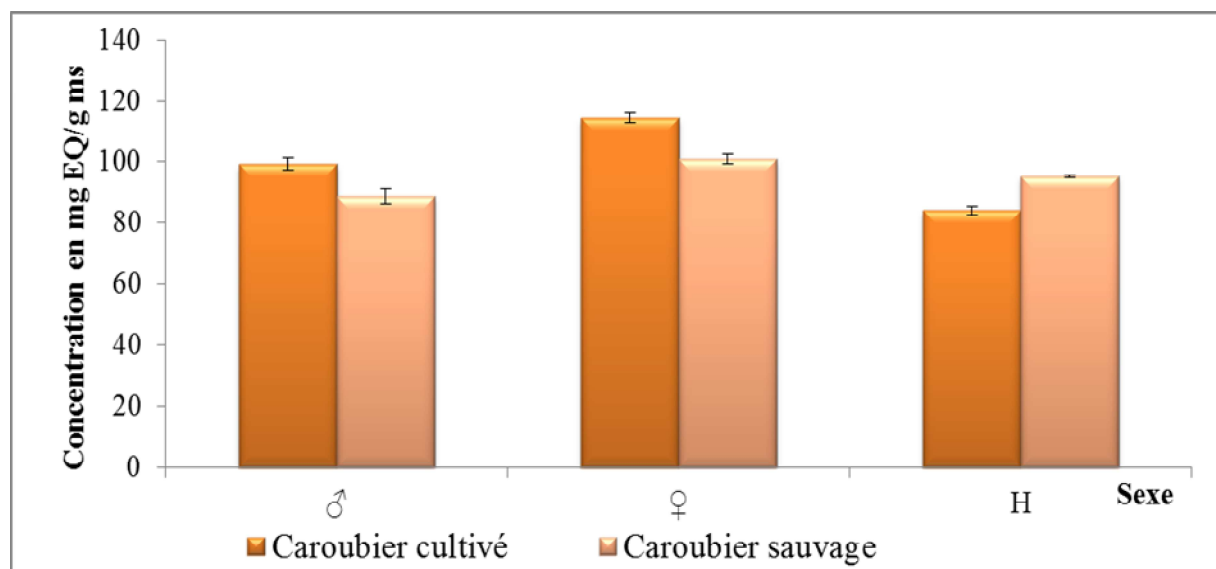


Figure 18 : Teneurs en flavonoïdes des fleurs des différents sexes du caroubier sauvage et cultivé

Pour les deux types du caroubier sauvage et cultivé respectivement, les extraits obtenus à partir des fleurs femelles (φ° S = $101,09 \pm 1,58$ mg EQ/g ms; φ° C = $114,37 \pm 1,58$ mg EQ/g ms) contiennent plus de flavonoïdes par rapport à ceux des fleurs mâles et hermaphrodites (Figure.18). Cette différence de concentration peut s'expliquer par le fait que les fleurs femelles des plantes dioïques devraient croître plus lentement, en raison d'un effort reproductif plus important (Iszkulo et al., 2012). De plus, les femelles présentent un taux d'échange gazeux plus élevé, ce qui entraîne une plus grande intensité des processus physiologiques (Iszkulo et al., 2012) que les mâles (Dawson et Ehleringer 1993 ; Laporte et Delph 1996). Les flavonoïdes dans les fleurs hermaphrodites sont mieux synthétisés dans le cultivar sauvage (HS = $95,33 \pm 0,32$ mg EQ/g ms) que dans le cultivar cultivé (HC = $84,09 \pm 1,48$ mg EQ/g ms) cela est peut-être dû au fait que les plantes cultivées sont incapables de produire les composés bioactifs souhaités dans des conditions contrôlées (Mangoale et Afolayan., 2020). De plus, la présence des flavonoïdes dans les plantes sauvages et cultivées peut montrer la capacité de cette plante à piéger les radicaux libres (Sahoo et al., 2014).

D'après **Ashashri et al. (2014)** et **Tajalli et al. (2015)**, l'exposition des plantes à des conditions environnementales difficiles, y compris les insectes et les infections, est connue pour améliorer la production de flavonols et de flavonoïdes. De plus, les changements morphologiques et les fonctions physiologiques dus aux changements des conditions climatiques peuvent avoir un impact sur l'accumulation de flavonoïdes (**Shameh et al., 2019**).

Pour ce qui est des fleurs mâles, la concentration la plus élevée en flavonoïdes a été estimée dans le caroubier cultivé ($\text{C} = 99,33 \text{ mg} \pm 2,03 \text{ EQ/g ms}$) par rapport au sauvage ($\text{S} = 88,9 \pm 2,88 \text{ mg EQ/g ms}$) (Figure 18).

Les résultats obtenus dans ce travail, pour les fleurs hermaphrodites du caroubier sauvage, sont en adéquation avec ceux obtenus par **Yahiaoui et al. (2021)** qui ont démontré que les feuilles du caroubier spontané contiennent plus de flavonoïdes comparativement aux feuilles du caroubier greffé cultivé. Le résultat est tout à fait le contraire pour tout ce qui est de fleurs femelles et mâles sauvages dont leurs homologues de la station cultivé qui contiennent plus de flavonoïdes. De plus les résultats obtenus par **Amessis-Ouchemoukh et al. (2017)** sur les extraits éthanoliques des gousses matures de *Ceratonia siliqua* de la région de Bejaïa sont inférieurs ($1342,51 \pm 28,46 \text{ mg EQ/100g DW}$) à ceux obtenus dans notre travail.

Aussi les résultats obtenus pour les flavonoïdes dans les fleurs du caroubier sont comparés avec ceux des fleurs des autres plantes appartenant à la famille des Fabacées. Alors la comparaison a indiqué que les teneurs estimées dans les différents extraits de fleurs du caroubier sauvage et cultivé, sont nettement plus élevées à celles observées dans les fleurs de *Vicia faba* L. ($12,99 \text{ mg EQ/g MS}$) (**Topal et al. 2020**) et elles dépassent également les valeurs rapportées par **Buddhika et al. (2021)** pour cinq variétés de fleurs de *Clitoria ternatea*, dont les concentrations variaient entre $14,06 \pm 4,00 \text{ mg EQ/g}$ et $34,02 \pm 3,60 \text{ mg EQ/g}$. De plus, elles sont supérieures aux teneurs mesurées par **Cherfia et al. (2017)** dans deux extraits des fleurs de *Calycotome spinosa* L. (extrait d'acétate d'éthyle $= 16,30 \pm 0,05 \text{ mg EQ/g}$; extrait de n-butanol $= 8,19 \pm 0,44 \text{ mg EQ/g}$). Enfin elles surpassent la teneur évaluée par **Kuswandri et al. (2022)** dans les fleurs de *Clitoria ternatea*.

Les résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs appliquée à la teneur en flavonoïdes (Tableau III) a montré que le sexe des fleurs exerce un effet significatif sur la concentration en flavonoïdes ($F = 180,95$ dépasse largement la valeur de F critique $= 3,88$ et P -value de $1,09 \times 10^{-9}$ très inférieur au seuil de signification $0,05$). Ce qui explique que statistiquement, la teneur en flavonoïdes varie selon le sexe des fleurs.

Ceci est valable pour le type de culture du caroubier (sauvage ou cultivé), où les résultats indiquent également un effet significatif ($F = 26,57$; $P = 0,0002 < 0,05$) sur la

concentration en flavonoïdes des fleurs du caroubier. De plus, l'ANOVA a montré l'effet hautement significative ($F = 92,24$; $P = 5,18 \times 10^{-8} < 0,05$) de l'interaction (sexe/ type de culture) sur la synthèse des flavonoïdes dans les fleurs du caroubier.

Tableau III. Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en flavonoïdes des différentes fleurs de *Ceratonia siliqua* L. selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)

Facteurs de variation	F observé	P-value	F critique
Sexe	180,95	1,09261E-09	3,88
Type de culture (cultivé/sauvage)	26,57	0,0002	4,74
Interaction (sexe-type de caroubier)	92,24	5,18714E-08	3,88

P-value < 0,05 ; F critique < F observée = différence significatif

Le test de Student (Annexe) a détecté des différences significatives entre les différents groupes analysés mis à part les fleurs mâles cultivées (σ^{C}) et femelles sauvages (φ^{S}) qui ne sont pas différentes selon le test de Student.

III.3. Tanins Condensés

Les résultats du dosage des tanins condensés dans les extraits des fleurs de trois sexes du caroubier sauvage et cultivé sont affichés dans la figure n°19 où nous avons constaté que pour les extraits des fleurs hermaphrodites ($\text{HC} = 23,1 \pm 1,30 \text{ mg EC/g ms}$; $\text{HS} = 22,9 \pm 1,68 \text{ mg C/g ms}$) et mâles ($\sigma^{\text{C}} = 21,3 \pm 0,35 \text{ mg EC/g ms}$; $\sigma^{\text{S}} = 21,37 \pm 0,28 \text{ mg EC/g ms}$), les tanins condensés sont estimés à des concentrations plus au moins proches dans les deux types de culture (cultivé et sauvage respectivement). Toutefois, les fleurs femelles du caroubier sauvage ($\varphi^{\text{S}} = 24,25 \pm 2,25 \text{ mg EC/g ms}$) ont fourni plus de tanins condensés par rapport aux fleurs femelles issues de la station cultivé ($\varphi^{\text{C}} = 22,85 \pm 0,07 \text{ mg EC/g ms}$), ce résultat peut s'expliquer par le fait que les fleurs femelles sauvages sont exposées au stress abiotique tel que les conditions climatiques ce qui peut induire un stress oxydatif et la production d'espèces actives de l'oxygène (ERO) et entraîner par la suite la biosynthèse des composés phénoliques plus élevée dans les plantes (Lamien-Meda et al., 2010). De plus, d'autres résultats similaires ont été rapportés par Sefidkon et al. (2007), qui ont observé que les plantes cultivées produisaient des concentrations plus faibles de métabolites secondaires en raison des conditions de culture de la monoculture. Il a également été constaté que la variation entre les plantes sauvages et cultivées peut être due à l'influence de paramètres agronomiques tels que

l'approvisionnement en eau qui ont eu un impact sur la composition chimique (Mangoale et Afolayan, 2020).

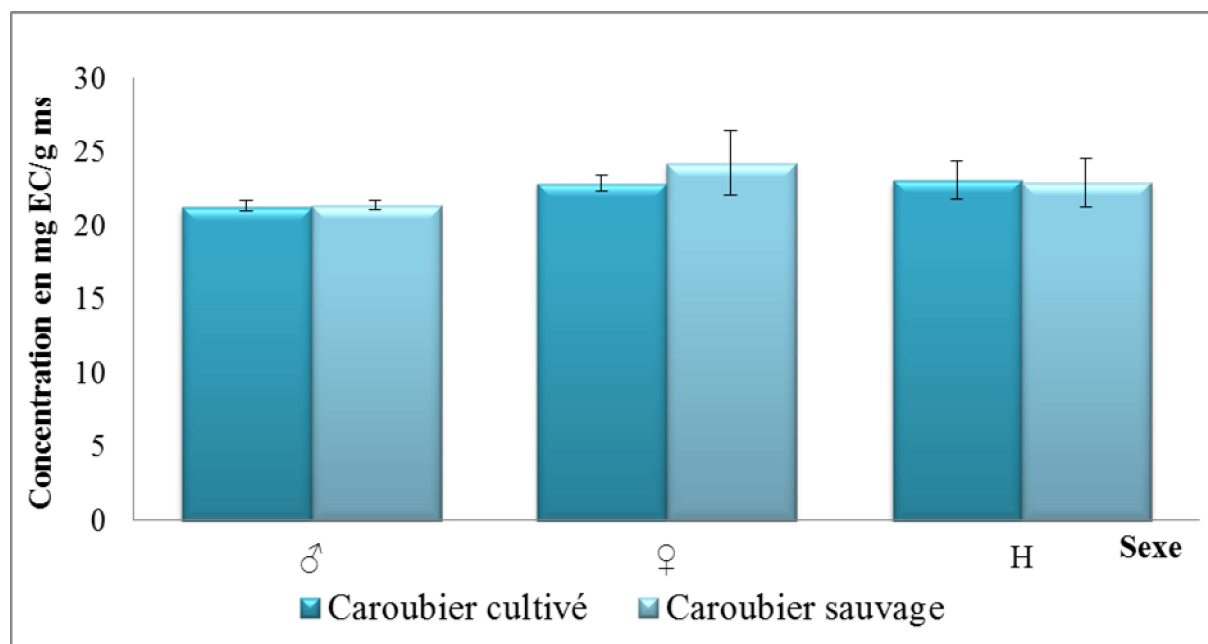


Figure 19 : Teneurs en tanins condensés dans les extraits des fleurs des différents sexes du caroubier sauvage et cultivé

Nos résultats (Figure 19) concernant les fleurs femelles, sont en accord avec ceux obtenus par **Yahiaoui et al. (2021)** qui ont constaté que les feuilles naturelles (sauvages) avaient une teneur plus élevée en tanins condensés que les feuilles greffées cultivées. Dans une autre étude menée par **Ben Ayache et al. (2020)** sur les extraits des gousses et des graines du caroubier en Tunisie où il a été démontré que la teneurs en tanins condensés pour les gousses ($0,3 \pm 0,0$ mg EC/g MS) et les graines ($0,2 \pm 0,0$ mg EC/g MS) sont inférieures à celles obtenues dans le présent travail.

L'analyse de variance à deux facteurs avec (ANOVA) réalisée pour évaluer l'impact du sexe des fleurs et du type de culture (cultivé versus sauvage) sur la concentration en tanins condensés (Tableau IV) a permis de détecter d'abord un effet significatif du sexe des fleurs sur la concentration en tanins condensés ($P = 0,029$), la production de ces derniers, par contre, n'est significativement pas influencée par le mode de culture ($F_0 = 0,54 < F_C = 4,74$; $P = 0,472$), qu'il soit sauvage ou cultivé. Ensuite, l'interaction entre les deux facteurs (sexe/ type de culture) indique qu'il n'existe pas de différence significative sur la teneur en tanins

condensées ($F=0,61 < \text{à la valeur critique} = 3,88$ et une P-value supérieur au seuil de signification 0,05) (Tableau IV).

Tableau IV. Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en tanins condensés des différentes fleurs de *Ceratonia siliqua* L. Selon l'effet du sexe et le type du caroubier.

Facteurs de variation	F observé	P-value	F critique
Sexe	4,80	0,029	3,88
Type : cultivé/sauvage	0,54	0,472	4,74
Interaction (sexe-type de caroubier)	0,61	0,55	3,88

P-value < 0,05 ; F critique < F observée = différence significatif

Le test de Student (Annexe) a révélé des différences significatives entre les fleurs mâles et femelles cultivées ($\text{♂C} : \text{♀C}$) et entre les fleurs mâles sauvages et femelles cultivées ($\text{♀C} : \text{♂S}$).

III.4. Teneurs en tanins Hydrolysables

Les résultats du dosage des tanins hydrolysable dans les différents extraits de fleurs du caroubier sauvage et cultivé, sont présentés dans la figure ci-dessous.

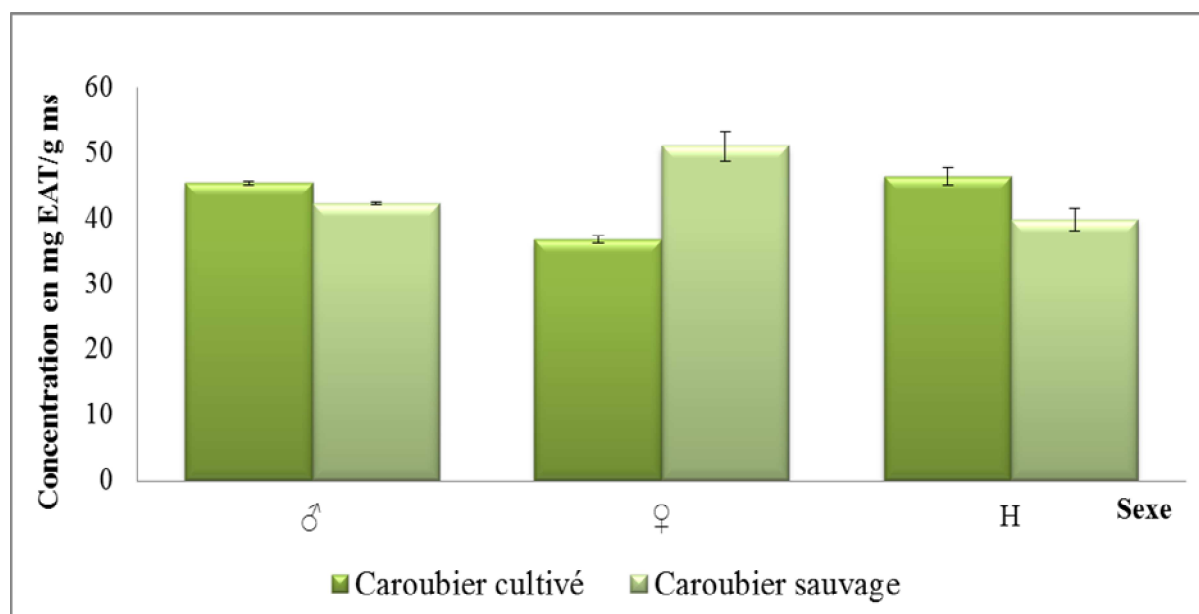


Figure 20 : Teneurs en tanins hydrolysables dans différents extraits de fleurs de *Ceratonia siliqua* L.

De la figure, nous avons remarqué que les fleurs hermaphrodites ($HC=46,44\pm3,47$ mg EAT/g ms) et mâles ($\text{♂}C=45,45\pm0,35$ mg EAT/g ms) ont enregistré les valeurs les plus élevées en tanins hydrolysables pour le cultivar cultivé tandis que les fleurs femelles ont fourni les teneurs les plus faibles pour le même cultivar ($\text{♀}C=36,79\pm0,57$ mg EAT/g MS) et les teneurs les plus élevées ($\text{♀}S=51,05\pm2,25$ mg EAT/g ms) dans le cas du caroubier sauvage.

Les différences de concentration entre les fleurs femelles sauvages et cultivées, peuvent être affecter par le climat car, les fruits d'une même variété cultivées dans différentes zones présentent des teneurs différentes en composés phénoliques (**Eseberri et al., 2022**).

Il a été précédemment rapporté que l'état sauvage de la plante se trouve généralement dans un habitat ombragé et humide ce qui est le contraire pour la plante cultivée (**Idris et al., 2019**).

Les fleurs mâles ($\text{♂}S=42,32\pm0,28$ mg EAT/g ms) et hermaphrodites ($HS=39,86\pm1,68$ mg EAT/g ms) du caroubier sauvage ont produit des concentrations inférieures à celles des fleurs femelles (Figure 20). Cela peut s'expliquer par des différences de métabolisme entre les sexes (**Iszkulo et al., 2012**).

Les résultats obtenus sur la teneur en tanins hydrolysables des fleurs du caroubier (Figure.20) sont supérieurs à ceux trouvés par **Ibrahim et al. (2015)** dans les fleurs de *Securigera securidaca* L. ($13,47\pm3,9$ mg EQT/g MS). Les teneurs en tanins hydrolysables peuvent être influencées par les conditions environnementales de croissance des plantes (**Katiki et al., 2013**) ainsi que la diversité génétique (**Dahmani et al., 2023**), également la polarité du solvant utilisé pour effectuer l'extraction (**Umpathy et al., 2010**) ces derniers ont rapportés des différences non significatives de teneurs en alcaloïdes et en tanins dans les extraits aqueux des plantes sauvages et cultivées ce qui pourrait être due à la polarité du solvant utilisé; par conséquent, les différences significatives dans les extraits d'acétone et de méthanol de plantes sauvages et cultivées peuvent dépendre de la capacité des solvants à extraire certains constituants.

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs (Tableau V) montrent que la teneur en tanins hydrolysables ne présentent pas des différences significative ni entre les différentes fleurs ($F=0,32$; $P=0,73$), ou bien entre les deux types de ($F=2,91$; $P=0,11$) lorsque ces deux facteurs sont considérés indépendant. En revanche, l'interaction entre sexe et le type de culture (cultivé/sauvage) ($F = 52,91$; $P < 0,000001$) révèle que l'effet du sexe des fleurs sur la teneur en tanins hydrolysables dépend fortement du type de culture du caroubier, et inversement.

Tableau V. Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en tanins hydrolysable des différentes fleurs de *Ceratonia siliqua* L. selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)

Facteurs de variation	F observé	P-value	F critique
Sexe	0,32	0,73	3,88
Type : cultivé/sauvage	2,91	0,11	4,74
Interaction (Sexe-type de culture)	52,91	1,11 E-06	3,88

P-value<0,05 ; F critique<F observée = différence significative

Les résultats du test de Student sur la teneur en tanins hydrolysables (Annexe) ont montré que les fleurs hermaphrodites cultivées (HC) sont significativement différentes de leurs homologues sauvages (HS), et de même pour les fleurs mâles cultivées (σ° C) et sauvages (σ° S) qui révèlent une différence significative, la différence entre les fleurs femelles cultivées (ϕ° C) et sauvages (ϕ° S) est également significative. Par ailleurs, une différence significative a été notée entre les fleurs hermaphrodites cultivées (HC) et les fleurs femelles cultivées (ϕ° C) ainsi qu'entre les fleurs mâles cultivées (σ° C) et femelles cultivées (ϕ° C). Aussi, une différence significative a été observée entre les fleurs hermaphrodites cultivées (HC) et les mâles sauvages (σ° S), ces dernières sont différentes des femelles cultivées (ϕ° C) qui sont à leur tour significativement différentes des hermaphrodites sauvages (HS) et d'autres différences significatives ont été détectés.

III.5. Teneurs en Anthocyanes

La figure 21 illustre les résultats du dosage des anthocyanes dans les extraits des fleurs (mâles, femelles et hermaphrodites) du caroubier sauvage et cultivé. A partir de laquelle nous avons constaté que les anthocyanes ont été estimés à des concentrations très proches dans les extraits des fleurs mâles et femelles et ce pour les deux types du caroubier, à savoir le caroubier cultivé (σ° C= 2.91 ± 0.07 mg EC3G/g ms ; ϕ° C= 2.70 ± 0.38 mg EC3G/g ms) et le caroubier sauvage (σ° S= 1.38 ± 0.27 mg EC3G/g ms ; ϕ° S= 1.59 ± 0.16 mg EC3G/g ms). Quant aux fleurs hermaphrodites, les teneurs en anthocyanes ont été plus au moins importantes dans le cultivar cultivé (HC= 1.60 ± 0.05 mg EC3G/g ms) par rapport aux hermaphrodites sauvages

(HS=1.09±0.11 mg EC3G/g ms). Nos résultats ne sont pas en accord avec ceux trouvés par **Ben Ayache et al.(2020)** sur les extraits de pulpe (158,1±0,7 mg/100g DW) et de graines (51,2±0,1 mg/100g DW) du caroubier en Tunisie.

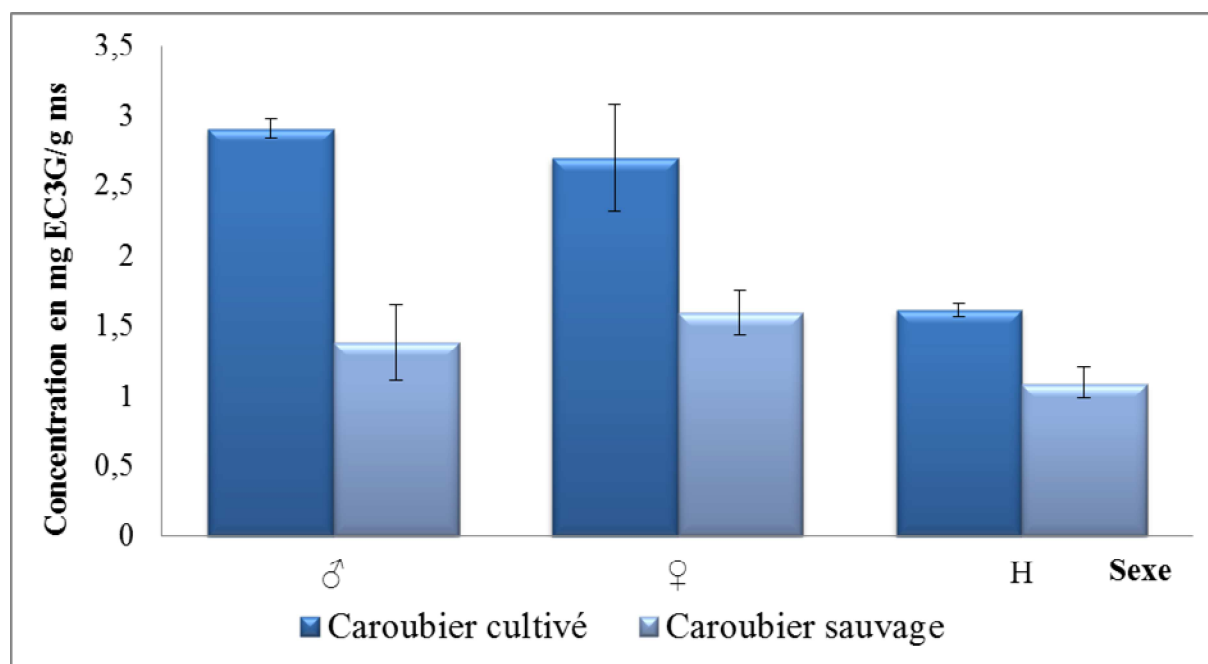


Figure 21 : Teneurs en Anthocyanes dans différents extraits de fleurs du caroubier sauvage et du caroubier cultivé

Une étude menée par **Minh Thuy et al. (2021)** sur les fleurs de *Clitoria ternatea* a révélé une teneur en anthocyanes plus importante (39,90 mg/l) que celle observée dans notre travail. Par ailleurs, les résultats obtenus par **Kuswandri et al. (2022)** sur la même plante ont montré une concentration inférieure (122,79 mg/100 g) à la nôtre.

De nombreux facteurs peuvent influencer la teneur en anthocyanes chez la plante, comme les facteurs édaphiques, tel que la disponibilité du Bore. En effet, ce minéral peut augmenter l'enzyme clé phénylalanine ammoniac-lyase (PAL), qui augmente la biosynthèse des anthocyanes (**Barberan et al., 2001**). De plus il est connu que la teneur en calcium du sol induit le métabolisme phénolique et l'accumulation d'anthocyanes dans le raisin (**Yokotsuka et al., 1999**). D'autres auteurs ont rapporté que la concentration en composés phénoliques (principalement l'anthocyane et l'acide chlorogénique) augmentait en cas de sécheresse sévère (**Eseberri et al., 2022**). D'autres minéraux peuvent affecter la teneur en anthocyanes tel que

la limitation du phosphore et de l'azote en effet les plantes s'adaptent au stress environnemental en modulant l'allocation des nutriments et les voies métaboliques, y compris en augmentant la synthèse des anthocyanes (Jiang et al., 2007 ; Peng et al., 2008 ; Liang et al., 2018) Ce phénomène est connu sous le nom d'accumulation d'anthocyanine induite par la limitation des nutriments (Diaz et al., 2006 ; Peng et al., 2007 ; Peng et al., 2008). Cela représente une stratégie de réponse physiologique des plantes au stress environnemental. Dans une étude menée par Xu et al. (2010) sur la plante *Populus cathayana*, il a été démontré que les mâles de cette plante sont plus protégés des UV que les femelles. Par conséquent, les mâles possèdent une plus grande capacité antioxydante et des niveaux d'anthocyanes plus élevés que les femelles.

L'analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs (Tableau VI) a montré un effet significatif du sexe des fleurs sur la teneur en anthocyanes ($F = 29,11$; $P = 2,49 \times 10^{-5}$). Le type de culture (cultivé et sauvage) quant à lui a également un effet très significatif ($F = 115,25$; $P = 1,65 \times 10^{-7}$) ainsi que l'interaction entre les deux facteurs est significative ($F = 8,90$; $p = 0,004$) ce qui explique que l'effet du sexe des fleurs dépend du type de culture du caroubier.

Tableau VI. Résultats de l'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) sur la teneur en anthocyanes des différentes fleurs de *Ceratonia siliqua* L.. selon l'effet du sexe et le type de caroubier (cultivé/sauvage)

Facteurs de variation	F observé	P-value	F critique
Sexe	29,11	2,48683E-05	3,88
Type : cultivé/sauvage	115,25	1,65493E-07	4,74
Interaction (Sexe-type de culture)	8,89	0,004	3,88

P-value < 0,05 ; F critique < F observée = différence significative

Le test de Student (Annexe) a détecté des différences significatives ; d'abord entre les fleurs hermaphrodites cultivées (HC) et hermaphrodites sauvages (HS) et aussi entre les fleurs hermaphrodites cultivées et sauvages et les mâles (σ^{C}) et femelles cultivées (φ^{C}), et entre les fleurs mâles cultivées (σ^{C}) et sauvages (σ^{S}), ensuite entre les fleurs femelles cultivées (φ^{C}) et sauvages (φ^{S}) et enfin entre les fleurs mâles cultivées (σ^{C}) et femelles sauvages (φ^{S}) ce qui indique que la teneur en anthocyanes est influencée par le mode de culture et le sexe des fleurs.

L'objectif de notre travail est de doser quelques composés phénoliques à savoir les polyphénols totaux, les flavonoïdes, les anthocyanes et les tanins hydrolysables et condensés dans les extraits des fleurs de trois sexes du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.), tout en comparant entre la composition phénolique des fleurs mâles, femelles et hermaphrodites issues de populations sauvages et cultivées.

Les résultats obtenus, par rapport aux types de culture, révèlent que les fleurs du caroubier sauvage ont présenté globalement des teneurs plus élevées en polyphénols totaux dans les extraits des fleurs mâles ($\text{♂S} = 131,27 \text{ mg EAG/g ms}$), en tanins condensés et en tanins hydrolysables dans les extraits des fleurs femelles ($\text{♀S} = 24,25 \pm 2,25 \text{ mg EC/g ms}$) et ($\text{♀S} = 51,05 \pm 2,25 \text{ mg EAT/g ms}$) respectivement.

En revanche, les fleurs du caroubier cultivé ont produit plus de flavonoïdes et d'anthocyanes dont les grandes valeurs ont été notées dans les extraits des fleurs femelles ($\text{♀C} = 114,37 \text{ mg EQ/g ms}$) et des fleurs mâles ($\text{♂C} = 2,91 \pm 0,07 \text{ mg EC3G/g ms}$).

Alors la synthèse des résultats du point de vue sexe des fleurs a révélé que les fleurs mâles se distinguent par une teneur plus élevées en polyphénols totaux et en anthocyanes. En revanche les femelles sont plus riches en flavonoïdes et en tanins (condensés et hydrolysables).

Les fleurs hermaphrodites du caroubier cultivé ont produit des quantités importantes en polyphénols totaux ($\text{HC} = 181,14 \pm \dots \text{mg EAG/g ms}$), en tanins hydrolysables ($\text{HC} = 46,44 \pm 0,35 \text{ mg EAT/g ms}$), en tanins condensés ($\text{HC} = 23,01 \pm 1,30 \text{ mg EC/g ms}$) et en anthocyanes ($\text{HC} = 1,60 \pm 0,05 \text{ mg EC3G/g ms}$) par rapport à leurs homologues du caroubier sauvage.

L'analyse de la variance à deux facteurs (ANOVA) a mis en évidence une influence significative du sexe floral ainsi que du type de culture (sauvage ou cultivé) sur la biosynthèse des polyphénols totaux ($F = 623,79$; $P = 7,47 \times 10^{-13} < 0,05$), des tanins hydrolysables ($F = 52,91$; $P < 0,000001$), des flavonoïdes ($F = 92,24$; $P = 5,18 \times 10^{-8} < 0,05$) et des anthocyanes ($F = 8,90$; $p = 0,004$) soulignant ainsi l'influence conjointe des deux facteurs.

Pour les tanins condensés, seule l'influence du sexe floral s'est révélée statistiquement significative ($P = 0,029$).

De même, le test de student a révélé des différences significatives entre plusieurs groupes comparés pour l'ensemble de métabolites dosées.

Les résultats obtenus dans ce travail ouvrent plusieurs perspectives intéressantes pour des travaux futurs. Il serait préférable de:

- Approfondir le travail en analysant des échantillons issus de plusieurs endroits, notamment sauvages, afin d'évaluer la variabilité géographique et l'influence de l'environnement ;
- Effectuer un programme de conservation et de valorisation des populations sauvages riches en composés bioactifs;
- Coupler les analyses biochimiques à des approches moléculaires par l'identification et des gènes impliqués dans les voies de biosynthèse des polyphénols dans les différentes fleurs.

Ahmed HM. Ethnopharmacobotanical study on the medicinal plants used by herbalists in Sulaymaniyah Province, Kurdistan, Iraq. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine* 2016;12:8.

Alan O., Turk B., Sen F. A comparative study on the quality attributes, phenolic content and antioxidant activity of cultivated and wild asparagus as influenced by seasonal variations. *The Journal of Agricultural Science* 2022 ;160 : 483–492

Ali-Shtayeh MS, Jamous RM, Jamous RM, Salameh NM. Use of complementary and alternative medicines in Palestine. *Complementary Therapies in Clinical Practice* 2013; 19:256–263.

Amessis-Ouchemoukh N, Ouchemoukh S, Meziant N, Idiri Y, Hernanz D, Stinco CM, Rodríguez-Pulido FJ, Heredia FJ, Madani K. Bioactive metabolites involved in the antioxidant, anticancer and anticalpain activities of *Ficus carica* L., *Ceratonia siliqua* L. and *Quercus ilex* L. extracts. *Industrial Crops Product* 2017;95:6–17.

Asadi M., Ebrahimi S.N., Hatami M., Hadian J. Changes in secondary metabolite contents of *Arnica chamissonis* Less. in response to different harvest time, flower developmental stages and drying methods. *Journal of Medicinal Plants* 2020 ; 19: 69 – 88

Avallone R, Plessi M, Baraldi M, Monzani A. Determination of the chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): Proteins, lipids, carbohydrates, and tannins. *Journal of Food Composition and Analysis* . 1997;10:166–172.

Baan Munim T. et Nazmul Hasan M. Bioactive Secondary Metabolites from Plant Sources: Types, Synthesis, and Their Therapeutic Uses. *International Journal. Of Plant Biological* 2022. 13 : 4-14

Baba Ahmed S, Adil S, Lahfa I. Effect of extraction solvents on polyphenol content and antioxidant activity of carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) leaves. *Current Perspectives in Medicinal and Aromatic Plants* 2023; 6:130–137.

Bahorun T, Gressier B, Trotin F, Brunet C, Dine T, Luyckx M, Vasseur J, Cazin M, Cazin JC, Pinkas M. Oxygen species scavenging activity of phenolic extracts from hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparations. *Arzneimittelforschung*. 1996;46:1086–1108.

Ballhorn DJ, Kautz S, Heil M, Hegeman AD. Cyanogenesis of wild lima bean (*Phaseolus lunatus* L.) is an efficient direct defence in nature. *PLoS One* 2009;4:e5450

Barnabás B. , Jäger K., Fehér A. The effect of drought and heat stress on Reproductive processes in cereals. *Plant, Cell & Environment* 2008 ; 31:11-38.

Basharat Z, Afzaal M, Saeed F, Islam F, Hussain M, Ikram A, Pervaiz MU, Awuchi CG. Nutritional and functional profile of carob bean (*Ceratonia siliqua*): A comprehensive review. *International Journal of Food Properties*. 2023;26:389–413.

Battle I, Tous J. Carob tree (*Ceratonia siliqua* L.): Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops 17. Rome, Italy: International Plant Genetic Resources Institute; 1997.

Baytop T. Therapy with Medicinal Plants in Turkey (Past and Present). Istanbul: Istanbul University, 1984 : 359

- Ben Ayache S, Behija Saafi E, Emhemmed F, Flamini G, Achour L, Muller CD.** Biological activities of aqueous extracts from carob plant (*Ceratonia siliqua L.*) by antioxidant, analgesic and proapoptotic properties evaluation. *Molecules* 2020;25 :3120.
- Benmahiou B, Harche MK, Daguin F.** The carob tree, a Mediterranean species with multiple uses. *Forêt Méditerranéenne*. 2011;32:51–58.
- Boizot N, Charpentier J.** Rapid method for evaluating phenolic compound content in forest tree organs. *Tech Inra*. 2006;(special issue):79–82.
- Borghi M. et Fernie A. R.** From flowers to seeds: how the metabolism of flowers frames plant reproduction . *Biochemist* 2021 ; 43 : 14–18.
- Brassesco ME, Brandão TRS, Silva CLM, Pintado M.** Carob bean (*Ceratonia siliqua L.*): A new perspective for functional food. *Trends in Food Science & Technology*. 2021;114:310–322.
- Bravo L.** Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 1998; 56: 317–333
- Buddhika HDK, Dharmadasa RM, Arawwawala LDKM, Pakcerathan K.** Phytochemical properties of *Clitoria termatea L.* (Fabaceae): A distinct flower morphometric plant available in Sri Lanka. *Proceeding of the siri lanka association for the advancement of science*. 2021; 68 :1–7.
- Carob Tree (*Ceratonia siliqua*).** iNaturalist Australia [Internet]. Canberra: Atlas of Living Australia; [cited 2025 Jun 24]. Available from: <https://inaturalist.ala.org.au/taxa/82742-Ceratonia-siliqua>
- Chakraborty A. , Chaudhury R. , Dutta S., Basak M., Dey S., Schäffner A.R. , Das M.** Role of metabolites in flower development and discovery of compounds controlling flowering time. *Plant Physiology and Biochemistry* 2022 ; 190 : 109-118
- Cherfia R, Ali MK, Talhi I, Benaissa A, Chaouche NK.** Phytochemical analysis, antioxidant and antimicrobial activities of leaves and flowers thul acetate and n bulano fractions from an Algerian endemic plant *Calycotome spinosa (L.)* Link. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*. 2017; 9:185–196.
- Chiocchio I, Mandrone M, Tomasi P, Marincich L, Poli F.** Plant secondary metabolites: An opportunity for circular economy. *Molecules* 2021;26:495.
- Correia PJ, Pestana M, Domingos I, Martins-Louçã o MA.** Nutritional evaluation of nitrogen and potassium fertilization of carob tree under dry-farming conditions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2008;39:652–666
- Correia PJ, Saavedra T, Gama F, Pestana M.** Biologically active compounds available in *Ceratonia siliqua L.* grown in contrasting soils under Mediterranean climate. *Scientia Horticulturae* 2018;235:228–234.
- Corsi L, Avallone R, Cosenza F, et al.** Antiproliferative effects of *Ceratonia siliqua L.* on mouse hepatocellular carcinoma cell line. *Fitoterapia* 2002;73:674–684.
- Custódio L, Escapa AL, Fernandes E, Fajardo A, Aligué R, Alberício F, Neng NR, Nogueira JMF, Romano A.** In vitro cytotoxic effects and apoptosis induction by a methanol leaf extract of carob tree (*Ceratonia siliqua L.*). *Journal of Medicinal Plants Research* 2011;5:1987–1996.

Custódio L, Fernandes E, Romano A. Quantification of polyphenols in carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) fruits and leaves in Portuguese cultivars. *Acta Horticulturae* 2009;841:503-506.

Dahmani W, Elaoui N, Abousalim A, Akissi ZLE, Legssyer A, Ziyat A, Sahpaz S. Exploring Carob (*Ceratonia siliqua* L.): A comprehensive assessment of its characteristics, ethnomedicinal uses, phytochemical aspects, and pharmacological activities. *Plants* 2023;12:3303.

Dallali S, Aloui F, Selmi H. Comparison of the chemical composition and the antioxidant activity of the leaves of Carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) collected in three sites of Djebel Zaghouan (Tunisia). *Journal of New Science* 2018;21:34 29-3438.

Deshpande SS, Cheryan M, Salunkhe DK, Luh BS. Tannin analysis of food products. *Critical Reviews in Food Science Nutrition* 1986;24(4):401–449.

Dias MC, Pinto DCGA, Silva AMS. Plant flavonoids: chemical characteristics and biological activity. *Molecules* 2021;26 :53-77.

Diaz C, Saliba-Colombani V, Loudet O, Belluomo P, Moreau L, Daniel-Vedele F, et al. Leaf yellowing and anthocyanin accumulation are two genetically independent strategies in response to nitrogen limitation in *Arabidopsis thaliana*. *Plant and Cell Physiology*. 2006;47:74–83.

Diplock AT, Charleux JL, Crozier-Willi G, Kok FJ, Rice-Evans C, Roberfroid M, Stahl W, Vina-Ribes J. Functional food science and defense against reactive oxidative species. *Nutrition Reviews* 1998;80:77–112.

Djebari M, Wrona M, Nerín C, Djaoudene O, Guemouni S, Boudria A, Madani K. Phenolic compound profile of macerates of different edible parts of carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) using UPLC-ESI-Q-TOF-MSE: phytochemical screening and biological activities. *Fitoterapia* 2024;172:105696.

Djeridane A, Yous M, Nadjemi B, Boutassouna D, Stocker P, Vidal N. Antioxidant activity of some Algerian medicinal plant extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*. 2006;97:654–660.

Dziedzic K., Szopa A., Waligórski P., Ekiert H., Ślesak H. Sex-related differences in the dioecious species *Rumex thyrsoiflorus* Fingerh—analysis of the content of phenolic constituents in leaf extracts. *Acta Biologica Cracoviensia. Series Botanica* 2020 ; 62:43–50.

El Bouzdoudi B, Ammour N, Joly N, Martin P, Rabah S, Ansari N, Bout M, Badoc A, Lamarti A. Total polyphenols and gallic acid contents in domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) pods and leaves. *International Journal of Pure and Applied Bioscience* 2017 ; 5:22–30.

El Hajaji H, Lachkar N, Alaoui K, Cherrah Y, Farah A, Ennabili A, El Bali B, Lachkar M. Antioxidant activity, phytochemical screening, and total phenolic content of extracts from three genders of carob tree barks growing in Morocco. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011;4:321–324.

El-Hajaji H, Lachkar N, Alaoui K, Cherrah Y, Farah A, Enabili A, El-Bali B, Lachkar M. Antioxidant properties and total phenolic content of three varieties of carob tree leaves from Morocco. *Records of Natural Products* 2010; 4:193–204.

Elbouzidi A, Taibi M, Ouassou H, Ouahhoud S, Ou-Yahia D, Loukili EH, Aherkou M, Mansour F, Bencheikh N, et al. Exploring the multi-faceted potential of Carob (*Ceratonia siliqua*

var. Rahma) leaves from Morocco: A comprehensive analysis of polyphenols profile, antimicrobial activity, cototoxicity against breast cancer cell lines, and genotoxicity. *Pharmaceuticals* 2023;16:840

Eldahshan OA. Isolation and structure elucidation of phenolic compounds of carob leaves grown in Egypt. *Current Research Journal of Biological Sciences* 2011;3:52–55

Eldeeb GS, Mosilhey SH. Impact de la température de torréfaction sur les composés bioactifs et les HAP dans la poudre de caroube (*Ceratonia siliqua* L.). *Journal of food Science and Technology Aliment.* 2022;59:105–113.

Elfalleh W, Tlili N, Nasri N, Yahia Y, Hannachi H, Chaira N, Ying M, Ferchichi A. Antioxidant capacities of phenolic compound and tocopherols from Tunisian pomegranate (*Punica granatum*) fruits. *Journal of Food Science.* 2011;76:707–713.

Emmons C, Peterson D. Antioxidant activity and phenolic content of oat as affected by cultivar and location. *Crop Science.* 2002;41:1676–1681.

Eseberri I, Trepiana J, Léniz A, Gómez-García I, Carr-Ugarte H, González M, Portillo MP. Variability in the beneficial effects of phenolic compounds: A review. *Nutrients* 2022;14:1925

Figueiredo A.C., Barroso J.G. Pedro L.G., Scheffer J.J. Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils . *Flavour and Fragrance Journal* 2008 ; 23: 213 -226.

Ghanemi FZ, Belarbi M. Phytochemistry and pharmacology of *Ceratonia siliqua* L. leaves. *Journal of natural products research and application* 2021; 1:69–82.

Ghanemi FZ, Belarbi M, Fluckiger A, Nani A, Dumont A, De Rosny C, Aboura L, Khan AS, Murtaza B, et al. Carob leaf polyphenols trigger intrinsic apoptotic pathway and induce cell cycle arrest in colon cancer cells. *Journal of Functional Foods* 2017;33:112–121.

Gioxari A, Amerikanou C, Nestoridi I, Gourgari E, Pratsinis H, Kalogeropoulos N, Andrikopoulos NK, Kaliora AC. Carob: A sustainable opportunity for metabolic health. *Foods.* 2022;11:2154.

Gubbuk H., Kafkas E., Guven D., Gunes E. Physical and phytochemical profile of wild and domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) genotypes. *Spanish Journal of Agricultural Research* 2010 ;8: 1129-1136

Harborne JB. General procedures and determination of total phenolic compounds. In: Harborne JB, ed. *Methods in Plant Biochemistry*. Cambridge: Academic Press Limited; 1989:1–28.

Iacobucci GA, Sweeny JG. The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylum salts. *Tetrahedron* 1983; 39:3005–3038.

Idjraoui O., Boutabla H., Mili M. Problématique de la mobilité urbaine dans les villes Algérienne. Cas de la congestion routière à Bejaia. *Analyse of university of Burcharest. Géographie séries* 2019 ; 68:25-44

Idris O, Wintola O, Afolayan A. Comparison of the proximate composition, vitamins (ascorbic acid, α -Tocopherol and retinol), anti-nutrients (phytate and oxalate) and the GC-MS analysis of the essential oil of the root and leaf of *Rumex crispus* L. *Plants.* 2019;8:51.

Ikram A, Khalid W, Zafar KW, Ali A, Afzal MF, Aziz A, Rasool IF, Al-Farga A, Aqlan F, Koraqi H. Nutritional, biochemical, and clinical applications of carob: A review. *Food Science & Nutrition*. 2023;11:3641–3654

Iszkulo G., Kosiński P., Hajnos M. Sex influences the taxanes content in *Taxus baccata*. *Acta Physiologiae Plantarum* 2013 ; 35:147–152.

Jayasri MA, Mathew L, Radha A. A report on the antioxidant activities of leaves and rhizomes of *Costus pictus* D. Don. *International Journal of Integrative Biology* 2009;5:20–26.

Jiang C, Gao X, Liao L, Harberd NP, Fu X. Phosphate starvation root architecture and anthocyanin accumulation responses are modulated by the Gibberellin-DELLA signaling pathway in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*. 2007;145:1460–1470..

Julian PL, Piki J. Studies in the indole series V. The complete synthesis of physostigmine (Eserine). *Journal of the American Chemical Society* 1935;57:755–757.

Katiki LM, Ferreira JF, Gonzalez M, Zajac AM, Lindsay DS, Chagas ACS, et al. Anthelmintic effect of plant extracts containing condensed and hydrolyzable tannins on *Caenorhabditis elegans*, and their antioxidant capacity. *Veterinary Parasitology*. 2013;192:218–227.

Kong JM, Chia LS, Goh NK, Chia TF, Brouillard R. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry* 2003; 64: 923–33.

Kumar P. P., Kumar D., Pal S., Singh S. Plant secondary metabolites in defense against phytopathogens: Mechanisms, biosynthesis, and applications. *Physiological and Molecular Plant Pathology* 2025 ; 138 : 102639

Kuswandari F, Sinaga E, Nurbaiti N, Husni A. Analysis of total phenols, total flavonoids and anthocyanin levels in blue pea flowers (*Clitoria ternatea L*). *Journal of Tropical Biodiversity* 2022; 2: 152–159.

Lamien-Meda A, Nell M, Lohwasser U, Börner A, Franz C, Novak J. Investigation of antioxidant and rosmarinic acid variation in the sage collection of the genebank in Gatersleben. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58:3813–3819.

Laporte MM, Delph LF. Sex-specific physiology and source- sink relations in the dioecious plant *Silene latifolia*. *Oecologia* 1996; 106:63–72

Liang J, He J. Protective role of anthocyanins in plants under low nitrogen stress. *Biochemical and Biophysical Research Communication*. 2018;498:946–953.

Loullis A, Pinakoulaki E. Carob as cocoa substitute: A review on composition, health benefits and food applications. *European Food Research and Technology*. 2018;244:959–977.

Luna-Guevara ML, Luna-Guevara JJ, Hernández-Carranza P, Ruíz-Espinosa H, Ochoa-Velasco CE. Phenolic compounds: a good choice against chronic degenerative diseases. In: Atta-ur-Rahman, ed. *Studies in Natural Products Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2018:79–108.

Madsen HL, Bertelsen G. Spices as antioxidants. *Trends in Food Science & technology* 1995; 6 :271–277.

- Maisuthisakul P, Pasuk S, Ritthiruangdej P.** Relationship between antioxidant properties and chemical composition of some Thai plants. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2008;21:229–240.
- Mamadou B.** Pharmacological action of tannins [doctoral thesis]. Dakar (Senegal): Cheikh Anta Diop University; 2002.
- Marrelli M.** Medicinal plants. *Plants* 2021;10:1355
- Massei G., Watkins R., Hartley S.E.** Sex-related growth and secondary compounds in *Juniperus oxycedrus macrocarpa*. *Acta Oecologica* 2006 ; 29:135–140.
- McCaleb R.** Nature's medicine for memory loss. *Herbal Gram* 1990;23:15.
- Medhi A, Dutta Saikia D.** Role of secondary metabolites in the therapeutic efficacy of medicinal plants. *Drugs and Clinical research* 2023; 38:1–8
- Meziani S, Oomah BD, Zaidi F, Simon-Levert A, Bertrand C, Zaidi-Vahiaoui R.** Antibacterial activity of carob (*Ceratonia siliqua* L.) extracts against phytopathogenic bacteria *Pectobacterium atrosepticum*. *Microbial Pathogenesis* 2015;78:95-102
- Monari S, Ferri M, Salinitro M, Tassoni A.** New insights on primary and secondary metabolite contents of seven Italian wild food plants with medicinal applications: a comparative study. *Plants* 2023; 12:3180
- Nájera-Maldonado JM, Salazar R, Alvarez-Fitz P, Acevedo-Quiroz M, Flores-Alfaro E, Hernández-Sotelo D, Espinoza-Rojó M, Ramírez M.** Phenolic compounds of therapeutic interest in neuroprotection. *Journal of Xenobiotic* 2024; 14:227–246.
- Nguyen NM, Vo VQ, Tran TC, Nguyen MTT, Ho HTN, Tai NV.** Identification of Anthocyanin Compounds in Butterfly Pea Flowers (*Clitoria ternatea* L.) by Ultra Performance Liquid Chromatography/Ultraviolet Coupled to Mass Spectrometry. *Molecules* 2021;26 :4539.
- Oomah BD, Corbé A, Balasubramanian P.** Antioxidant and anti-inflammatory activities of bean hulls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58:8225–8230.
- Ortega N, Macià A, Romero MP, et al.** Rapid determination of phenolic compounds and alkaloids in carob flour by LC coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009;57(16):7239–7244.
- Owens R, Haubner R, Hull W, Erben G, Spiegelhalder B, Bartsch H, Haber B.** Isolation and structural elucidation of the main polyphenols in carob fiber. *Food and Chemical Toxicology*. 2003;41:1727–1738.
- Pant P, Pandey S, Dall'Acqua S.** The influence of environmental conditions on secondary metabolites in medicinal plants: a literature review. *Chemistry & Biodiversity* 2021;18 :e2100345.
- Patel S, Shah DB.** Phylogeny in Few Species of Leguminosae Family Based on matK Sequence. *Computational and Molecular Biology*. 2014;4:1–5.
- Pérez-Ochoa ML, Vera-Guzmán AM, Mondragón-Chaparro DM, Sandoval-Torres S, Carrillo-Rodríguez JC, Hernández-Delgado S, Chávez-Servia JL.** Plant and growth condition interactions on the phenolic compound contents and antioxidant activity in *Salvia circinata* Cav a medicinal sage. *Diversity* 2023;15:656

Peng M, Hannam C, Gu H, Bi YM, Rothstein SJ. A mutation in NLA, which encodes a RING-type ubiquitin ligase, disrupts the adaptability of Arabidopsis to nitrogen limitation. *The Plant Journal*. 2007;50:320–337.

Peng M, Hudson D, Schofield A, Tsao R, Yang R, Gu H, et al. Adaptation of Arabidopsis to nitrogen limitation involves induction of anthocyanin synthesis which is controlled by the NLA gene. *Journal of Experimental Botany*. 2008;59:2933–2944.

Quézel P, Santa S. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Vol. II. Paris, France: CNRS Éditions; 1963.

Radušienė J, Karpavičienė B, Stanius Ž. Effect of external and internal factors on secondary metabolites accumulation in St. John's Wort. *Botanica Lithuanica* 2013;18:101–108

Rahman AHMM, Parvin MIA. Study of medicinal uses on Fabaceae family at Rajshahi, Bangladesh. *Research in Plant Sciences*. 2014;2:6–8

Ramkrishna A, Ravishankar GA. Influence of abiotic stress signals on secondary metabolites in plants. *Plant Signaling & Behavior* 2011;6:1720–1731.

Retana J, Ramoneda J, García del Pino F, Bosch J. Flowering phenology of carob, *Ceratonia siliqua* L. (Cesalpinaceae). *Journal of Horticultural science* 1994; 69 :97–103

Retana J, Ramoneda J, Garcia del Pino F. Importance of insects in carob tree pollination. *Boletín de Sanidad Vegetal Plagas* 1990;16:143–50.

Rice-Evans C, Miller N, Paganga G. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science* 1997; 2: 152–159.

Robbins RJ. Phenolic acids in foods: overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and food Chemistry*. 2003;51:2866–2887.

Rtibi K, Jabri MA, Selmi S, Sebai H, Amri M, El-Benna J, Marzouki L. Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) inhibit human neutrophils myeloperoxidase and in vitro ROS-scavenging activity. *RSC Advances*. 2015;5:84207–84215.

Rtibi K, Jabri MA, Selmi S, Souli A, Sebai H, El-Benna J, Amri M, Marzouki L. *Ceratonia siliqua* leaves exert a strong ROS-scavenging effect in human neutrophils, inhibit myeloperoxidase in vitro and protect against intestinal fluid and electrolytes secretion in rats. *RSC Advances*. 2016;6:65483–65493.

Saci F, Bachir Bey M, Louaileche H, Gali L, Bensouici C. Changes in anticholinesterase, antioxidant activities and related bioactive compounds of carob pulp (*Ceratonia siliqua* L.) during ripening stages. *Journal of Food Measurement and Characterization* 2020; 14:937–945.

Şahin H, Topuz A, Pischetsrieder M, Özdemir F. Effect of roasting process on phenolic, antioxidant and browning properties of carob powder. *European Food Research and Technology*. 2009;230:155–161

Sahoo S, Parida R, Singh S, Padhy RN, Nayak S. Evaluation of yield, quality and antioxidant activity of essential oil of in vitro propagated *Kaempferia galanga* Linn. *Journal of Acute Disease*. 2014;3:124–130..

Salam U, Ullah S, Tang ZH, Elateeq AA, Khan Y, Khan J, Khan A, Ali S. Plant metabolomics: an overview of the role of primary and secondary metabolites against different environmental stress factors. *Plants* 2023;13:706

Salameh, N.M. Complementary and alternative medicine (CAM) use among hypertensive patients in Palestine. *Complementary Therapy in Clinical Practice*. 2013, 19, 256–263.

Salhi N., Halmoune A., El Finou H., Zaid A., El Rhaffari L. Phenolic content and antioxidant activity of wild and cultivated *Origanum compactum* (Benth) leaf extract. *Tropical Journal of Natural Product Research* 2025 ; 9: 1340 – 1345.

Santos-Sánchez NF, Salas-Coronado R, Villanueva-Cañongo C, Hernández-Carlos B. Secondary metabolites in plants: their role in stress ecophysiology. In: Ahmad P, Wani SH, eds. *Plant Ecophysiology and Adaptation under Climate Change: Mechanisms and Perspectives I*. Singapore: Springer, 2019:253–268.

Sathasivam R, Kim NS, Lim J, Yang SH, Kim B, Park HW, Kim JK, Park SU. Comprehensive analysis of primary and secondary metabolites and antioxidant activities provides insights into metabolic profiling of different organs of *Pimpinella brachycarpa* Nakai. *Food Chemistry* 2025;468:142394

Schofield P, Mbugua DM, Pell AN. Analysis of condensed tannins: a review of acidified vanillin and related methods. *Animal Feed Science and Technology*. 2001;91:21–40

Sefidkon F, Sadeghzadeh L, Teimouri M, Asgari F, Ahmadi SH. Antimicrobial effects of the essential oils of two *Satureja* species (*S. khuzistanica* Jamzad and *S. bachtiarica* Bunge) in two harvesting time. *Iranian Journal of Medicinal Aromatic Plants*. 2007;23:174–182.

Shang Y, Wang W, Zhu P, Ye Y, Dai P, Zhao W, Wang Y. Anthocyanins: novel antioxidants in diseases prevention and human health. In: Asaduzzaman M, ed. *Antioxidants*. London: IntechOpen, 2020:1–17.

Sharma A, Shahzad B, Rehman A, Bhardwaj R, Landi M, Zheng B. Response of phenylpropanoid pathway and the role of polyphenols in plants under abiotic stress. *Molecules*. 2019;24:2452.

Shinde A, Gahunge P, Singh P, Rath SK. Yield and phytochemical evaluation of wild and cultivated samples of *Ashwagandha*. *Journal of Biological Science Opinion*. 2014;2:153–157.

Skerget M, Kotnik P, Hadolin M, Rizner-Hraš A, Simonič M, Knez Ž. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. *Food Chemistry*. 2005;89:191–198.

Smeriglio A, Barreca D, Bellocco I, Trombetta D. Proanthocyanidins and hydrolysable tannins: occurrence, dietary intake and pharmacological effects. *British Journal of Pharmacology* 2017; 17: 1244–1262.

Tajalli F, Malekzadeh K, Soltanian H, Janpoor J, Rezaeian S, Pourianfar HR. Antioxidant capacity of several Iranian wild and cultivated strains of the button mushroom. *Brazilian Journal of Microbiology*. 2015;46:769–776.

Topal N, Bulduk I, Mut Z, Bozodlu H, Tosun YK. Flowers, pollen and honey for use in the treatment of Parkinson's disease. *Revista de Chimie* 2020;71:308–19.

Uddin SN, Akond MA, Mubassara S, Yesmin MN. Antioxidant and antibacterial activities of *Trema cannabina*. *Middle East Journal of Scientific Research* 2008; 3: 105–108.

Umpathy E, Ndebia EJ, Meeme A, Adam P, Menziwa P, Nkeh-Chungag BN. An experimental evaluation of *Albu casetosa* aqueous extract on the membrane stabilization, protein denaturation and white blood cell migration during acute inflammation. *Journal of Medicinal Plants Research*. 2010;4:785–795.

Vuolo MM, Lima VS, Maróstica Junior MR. Chapter 2 — Phenolic compounds: structure, classification and antioxidant power. In: Campos MRS, ed. *Bioactive Compounds*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2019;33–50.

Weinges K, Schick H, Rominger F. X-Ray structure analysis of procyanidin B1. *Tetrahedron* 2001; 57:2327–2330.

Xu X, Zhao H, Zhang X, Hanninen H, Korpelainen H, Li C. Different growth sensitivity to enhanced UV-B radiation between male and female *Populus cathayana*. *Tree Physiology*. 2010;30:1489–1498.

Yahiaoui K, Bouchenak O, Boumaza S, Toubal S, Blizak D, Nouani A, Arab K. Characterization and assessment of the antimicrobial function of total polyphenol extracts from pulps, leaves and seeds of two *Ceratonia siliqua* L. varieties. *Algerian Journal of Environmental Science Technology* 2021;7(2):3120.

Yokotsuka K, Nagao A, Nakazawa K, Sato M. Changes in anthocyanins in berry skins of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes grown in two soils modified with limestone or oyster shell versus a native soil over two years. *American Journal of Enology and Viticulture*. 1999;50:1–12.

Zaynab M, Fatima M, Abbas S, Sharif Y, Umair M, Zafar MH, Bahadar K. Role of secondary metabolites in plant defense against pathogens. *Microbial Pathogenesis* 2018;124:198–202.

Zhao Z, Yan H, Zheng R, Saeed KM, Fu X, Tao Z, Zhang Z. Anthocyanins characterization and antioxidant activities of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) rind extracts. *Industrial Crops and Products* 2018;113 :38–45.

Résultats détaillés du test de Student

❖ Polyphénols totaux

Comparaison	Valeur T	Différence significatif	Niveau de confiance bilatéral (%)	Niveau de confiance Unilatéral(%)
HC vs HS	17.71	oui	99.99	100
HC vs ♀C	-4.57	oui	98.97	99.49
HC vs ♂C	26.19	oui	100	100
HC vs ♀S	-4.10	oui	98.51	99.26
HC vs ♂S	-10.52	oui	99.95	99.98
HS vs ♀C	-19.26	oui	100	100
HS vs ♂C	7.01	oui	99.78	99.89
HS vs ♀S	-17.66	oui	99.99	100
HS vs ♂S	-22.75	oui	100	100
♂S vs ♀S	5.00	oui	99.25	99.62
♂C vs ♀C	-26.9	oui	100	100
♂S vs ♀C	5.77	oui	99.55	99.78
♂C vs ♀S	-24.64	oui	100	100
♂C vs ♂S	-30.02	oui	100	100
♀C vs ♀S	-0.20	non	15.04	57.52

Niveau de confiance bilatéral >95% : différence significative

❖ Flavonoïdes

Comparaison	Valeur T	Différence significatif	Niveau de confiance bilatéral (%)	Niveau de confiance Unilatéral(%)
HC vs HS	-12.90	oui	99.98	99.99
HC vs ♀C	-24.25	oui	100	100
HC vs ♂C	-10.54	oui	99.95	99.98
HC vs ♀S	-13.62	oui	99.98	99.99
HC vs ♂S	-2.89	oui	95.52	97.76
HS vs ♀C	-20.44	oui	100	100
HS vs ♂C	-3.38	oui	97.23	98.62
HS vs ♀S	-6.18	oui	99.65	99.83
HS vs ♂S	4.44	oui	98.87	99.44
♂S vs ♀S	-7.17	oui	99.80	99.90
♂C vs ♀C	-10.14	oui	99.95	99.97
♂S vs ♀C	-14.98	oui	99.99	99.99
♂C vs ♀S	-1.18	non	69.75	84.87
♂C vs ♂S	5.64	oui	99.51	99.71
♀C vs ♀S	10.29	oui	99.95	99.97

Niveau de confiance bilatéral >95% : différence significative ;

❖ Tanins hydrolysables

Comparaison	Valeur T	Différence significatif	Niveau de confiance bilatéral (%)	Niveau de confiance Unilatéral(%)
HC vs HS	3.08	oui	96.29	98.15
HC vs ♀C	4.65	oui	99.03	99.52
HC vs ♂C	0.48	non	34.64	67.32
HC vs ♀S	-1.92	non	87.20	93.60
HC vs ♂S	2.00	oui	88.41	94.21
HS vs ♀C	3.29	oui	96.97	98.49
HS vs ♂C	-6.38	oui	99.69	99.85
HS vs ♀S	-7.32	oui	99.81	99.91
HS vs ♂S	-2.77	oui	94.96	97.48
♂S vs ♀S	-6.19	oui	99.65	99.83
♂C vs ♀C	12.33	oui	99.98	99.99
♂S vs ♀C	7.68	oui	99.85	99.92
♂C vs ♀S	-4.00	oui	98.39	99.19
♂C vs ♂S	4.84	oui	99.16	99.58
♀C vs ♀S	-9.93	oui	99.94	99.97

Niveau de confiance bilatéral >95% : différence significative

❖ Tanins condensés

Comparaison	Valeur T	Différence significatif	Niveau de confiance bilatéral (%)	Niveau de confiance Unilatéral(%)
HC vs HS	0.10	non	7.13	53.56
HC vs ♀C	0.31	non	23.05	61.52
HC vs ♂C	2.31	non	91.88	95.94
HC vs ♀S	-0.76	non	51.27	75.63
HC vs ♂S	2.26	non	91.31	95.65
HS vs ♀C	0.14	non	10.23	55.12
HS vs ♂C	1.70	non	83.64	91.82
HS vs ♀S	-0.78	non	52.08	76.04
HS vs ♂S	1.65	non	82.49	91.24
♂S vs ♀S	-2.20	non	90.74	95.37
♂C vs ♀C	-4.03	oui	98.43	99.21
♂S vs ♀C	-4.06	oui	98.46	99.23
♂C vs ♀S	-2.24	non	91.18	95.59
♂C vs ♂S	-0.27	non	19.98	59.99
♀C vs ♀S	-1.05	non	64.61	82.31

Niveau de confiance bilatéral >95% : différence significative

❖ Anthocyanes

Comparaison	Valeur T	Différence significatif	Niveau de confiance bilatéral (%)	Niveau de confiance Unilatéral(%)
HC vs HS	7.76	oui	99.85	99.93
HC vs ♀C	-4.96	oui	99.23	99.61
HC vs ♂C	-27.44	oui	100	100
HC vs ♀S	0.27	non	20.05	60.02
HC vs ♂S	1.48	non	78.65	89.32
HS vs ♀C	-7.13	oui	99.80	99.90
HS vs ♂C	-25.42	oui	100	100
HS vs ♀S	-4.41	oui	98.84	99.42
HS vs ♂S	-1.76	non	84.71	92.36
♂S vs ♀S	-1.13	non	67.92	83.96
♂C vs ♀C	0.96	non	60.66	80.33
♂S vs ♀C	-4.95	oui	99.23	99.61
♂C vs ♀S	13.03	oui	99.98	99.99
♂C vs ♂S	9.67	oui	99.94	99.97
♀C vs ♀S	4.70	oui	99.07	99.54

Niveau de confiance bilatéral >95% : différence significative

Résumé

L'objectif de ce travail est d'évaluer la teneur en composés phénoliques (polyphénols totaux, flavonoïdes, anthocyanes, tanins hydrolysables et condensés) dans les extraits des fleurs de caroubier, en comparant les fleurs mâles, femelles et hermaphrodites issues de populations sauvages et cultivées de la wilaya de Bejaia. Les résultats ont montré une variation significative des teneurs en composés phénoliques selon le sexe et le type de culture, par analyse de la variance à deux facteurs et test de Student. Les polyphénols totaux et les anthocyanes étaient plus concentrés dans les fleurs mâles des caroubiers sauvages et cultivés. Les flavonoïdes étaient concentrés dans les fleurs femelles, tandis que les fleurs hermaphrodites, en particulier celles des caroubiers cultivés, ont montré une teneur élevée en tanins condensés et hydrolysables.

Mots clés: Caroubier sauvage, Caroubier cultivé, Sexe, Composés phénoliques, Variation

Abstract

The aim of this study is to evaluate the content of phenolic compounds (total polyphenols, flavonoids, anthocyanins, hydrolyzable and condensed tannins) in flower extracts of carob trees, by comparing male, female, and hermaphroditic flowers from wild and cultivated populations in the Bejaia province. The results revealed a significant variation in phenolic compound content depending on flower sex and cultivation type, through two-way analysis of variance and Student's t-test. Total polyphenols and anthocyanins were more concentrated in male flowers of both wild and cultivated carob trees. Flavonoids were concentrated in female flowers, while hermaphroditic flowers, especially those from cultivated carob trees, exhibited high levels of condensed and hydrolyzable tannins.

Keywords: Wild carob, Cultivated carob, Sex, Phenolic compounds, Variation

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تقييم محتوى المركبات الفينولية (البوليفينولات الكلية، الفلافونويدات، الأنثوسيانينات، التانينات القابلة للتحلل والتانينات المكثفة) في مستخلصات أزهار الخروب، من خلال مقارنة الأزهار الذكرية والأنثوية والخنثوية المأخوذة من مجموعات برية ومزروعة في ولاية بجاية. أظهرت النتائج وجود تباين معنوي في محتوى المركبات الفينولية حسب الجنس ونوع الزراعة، من خلال تحليل التباين الثنائي العوامل واختبار "ستودنت". كانت البوليفينولات الكلية والأنثوسيانينات أكثر تركيزاً في الأزهار الذكرية من الخروب البري والمزروع. تركزت الفلافونويدات في الأزهار الأنثوية، بينما أظهرت الأزهار الخنثوية، خاصة تلك من الخروب المزروع، مستويات عالية من التانينات المكثفة والقابلة للتحلل.

الكلمات المفتاحية: الخروب البري، الخروب المزروع، الجنس، المركبات الفينولية، التباين