



DEPARTEMENT D'ÉCOLOGIE ET BIOLOGIE VÉGÉTALES

N° ...../SNV/2020

THÈSE

Présentée par

**BENACHOUR Halima**

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ÈME</sup> CYCLE**

**Filière : SCIENCES BIOLOGIQUES**

**Spécialité : VALORISATION ET PROTECTION DE LA BIODIVERSITÉ  
VÉGÉTALE**

THÈME

**Etude de la composition chimique et activités biologiques des  
huiles essentielles du *Capparis spinosa* L.**

Soutenue publiquement le : 05 / 11 / 2020

DEVANT LE JURY

|            |                        |                  |
|------------|------------------------|------------------|
| Président  | Laouer Hocine          | Pr. UFA Sétif 1  |
| Directeur  | Ramdani Messaoud       | Pr. UFA Sétif 1  |
| Examineurs | Zerroug Mohamed Mihoub | Pr. UFA Sétif 1  |
|            | Yahia Abdelouahab      | Pr. UNIV.MILA    |
|            | Dahbi Aicha            | Pr. UNIV. Bejaia |

*Laboratoire de : Valorisation des Ressources Biologiques Naturelles (VRBN).*

## الملخص

تندرج هذه الدراسة ضمن تثمين الموارد النباتية للجزائر. يساهم هذا العمل في دراسة التركيب الكيميائي وتقييم الخواص البيولوجية لنبته الكبار. *Capparis spinosa* L. المحصل عليها من 20 موقع مختلف من الجزائر. تم استخراج الزيوت العطرية من الأجزاء الهوائية لـ *C. spinosa* بواسطة التقطير المائي، أما تحليل التركيب الكيميائي لهذه الزيوت فقد تم بواسطة CG/SM. التقطير المائي أعطى زيت ذو مردود جد منخفض ( $0.02 \pm$  0.01%). تحليل الزيوت بواسطة (GC / MS) سمح بتحديد 101 مركب بمتوسط  $94,64 \pm 4,87$  % من الزيوت وكانت غالبية المكونات عبارة عن أحماض دهنية، ألكانات وألدهيدات. يعد حمض hexadecanoic acid و n-nonanal المركبين الرئيسيين للزيوت الأساسية بمتوسط  $19.82 \pm 13.97$  % ، و  $13.97 \pm 7.50$  % على التوالي. سمح لنا التحليل الإحصائي بتحديد العديد من الأصناف الكيميائية لنبات *C. spinosa* أهمها ( الصنف الكيميائي  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ - pinene الصنف الكيميائي n-nonanal, isopulegyl acetone و أخيرا الصنف الكيميائي acide hexadécanoïque, p cymene-2,5-dimethoxy). من ناحية أخرى، في المخبر تم تقييم نشاط الزيوت المضادة للبكتيريا من خلال حساب قطر تثبيط نمو البكتيريا بطريقة الانتشار القرصي، وقد أثبتت الزيوت فعالية كبيرة ضد عدة سلالات بكتيرية وتعتبر *Bacillus cereus* أكثر أنواع البكتيريا حساسية بينما *Escherichia coli* هي البكتيريا الأكثر مقاومة للزيوت المستخدمة. في الأخير تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة للزيوت الأساسية لـ *C. spinosa* باستعمال اختبار DPPH و كذلك بواسطة تقنية HPTLC حيث أظهرت النتائج أن الزيوت التي تم اختبارها لها فعالية مضادة للأكسدة مهمة مقارنة بنشاط التحكم الإيجابي (BHT).

**الكلمات المفتاحية:** *Capparis spinosa* L.، زيت أساسي، CG-SM، أصناف كيميائية، نشاط مضاد للبكتيريا، نشاط مضاد للأكسدة.

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la végétation algérienne. Ce présent travail contribue, à l'étude de la composition chimique et l'évaluation des propriétés biologiques de 20 populations de *Capparis spinosa* L. L'extraction des huiles essentielles des parties aériennes de *C. spinosa* a été réalisée par hydro-distillation, et l'analyse de la composition chimique de ces huiles a été faite par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'hydro-distillation a donné une huile avec un rendement faible ( $0,02 \pm 0,01\%$ ). L'analyse des huiles par (GC/MS), elle a permis l'identification de 101 composés volatiles avec une moyenne  $94,64 \pm 4,87\%$  des huiles, la majorité des composants étaient des acides gras, des alcanes et des aldéhydes. L'acide palmitique et le n-nonanal sont les composés majoritaires avec des moyennes de  $19,82 \pm 13,97\%$ , et  $13,97 \pm 7,50\%$  respectivement. L'analyse statistique nous a permis l'identification au sein des populations plusieurs chémotypes (chémotype  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, chémotype de n-nonanal, isopulegyl acetone et chémotype d'acide hexadécanoïque,  $p$  cymene-2,5-dimethoxy). D'autre part leur activité antimicrobienne a été évaluée *in vitro* en faisant appel à la méthode de diffusion par disques. Les huiles de *C. spinosa* possèdent une activité antibactérienne importante, *Bacillus cereus* est la bactérie la plus sensible alors que *Escherichia coli* est la bactérie la plus résistante à l'huile. L'activité antioxydante des huiles essentielles de *C. spinosa* a été déterminée par la méthode de DPPH et HPTLC, Les résultats montrent que les huiles testées sont dotées d'un pouvoir antioxydant important comparé à celui du contrôle positif (BHT).

**Mots clés :** *Capparis spinosa* L., huile essentielle, CG-SM, chémotypes, activité antimicrobienne, activité antioxydante.

## Abstract

This study is part of the valorization of Algerian vegetation. The present work contribute to the study of the chemical composition and the evaluation of biological properties of 20 populations of *Capparis spinosa* L. The extraction of essential oils from the aerial parts of *C. spinosa* was carried out by hydro-distillation, and the analysis of the chemical composition of these oils was carried out by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The hydro-distillation gave a oil with a low yield ( $0.02 \pm 0.01\%$ ). Oil analysis by (GC / MS), allowed the identification of 101 volatile compounds with an average  $94.64 \pm 4.87\%$  of the oils, the majority of components were fatty acids, alkanes and aldehydes. Palmitic acid and n-nonanal are the major compounds with an averages of  $19.82 \pm 13.97\%$ , and  $13.97 \pm 7.50\%$  respectively. Statistical analysis allowed us to identify within populations several chemotypes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene chemotype, n-nonanal chemotype, isopulegyl acetone and hexadecanoic acid chemotype, p cymene-2,5-dimethoxy). On the other hand, their antimicrobial activity was evaluated in vitro using the disc diffusion method. The oils of *C. spinosa* have a significant antibacterial activity, *Bacillus cereus* is the most sensitive bacteria while *Escherichia coli* is the most resistant to this oils. The antioxidant activity of essential oils of *C. spinosa* was determined by DPPH scavenging capacity assay and HPTLC. The results show that the oils tested have a strong antioxidant capacity compared to that of the positive control (BHT).

**Keywords:** *Capparis spinosa* L., essential oil, CG-SM, chemotypes, antibacterial activity, antioxidant activity.

# **Dédicace**

*La gratitude est le secret de la vie. L'essentiel est de remercier pour tout. Celui qui a appris cela sait ce que vivre signifie. Il a pénétré le profond mystère de la vie.*

**Albert Schweitzer**

*Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie cette thèse :*

## **A mon très cher père**

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral, ma source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. A celui qui m'a inculqué les valeurs nobles de la vie, qui m'a appris le sens du travail, de l'honnêteté et de la responsabilité. Des mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de mon respect, ma considération, ma reconnaissance que dieu le garde.*

## **A ma très chère mère**

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. A mon seul et unique abri d'enfance, a la lumière de mes jours, la source de mes efforts celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et de tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorde santé, longue vie et bonheur*

*A Mon confident mon cher frère **Nadjib** et à la personne qui occupe une place unique dans ma vie ma chère sœur **Sofi** .Je ne pourrais d'aucune manière exprimer ma profonde affection et mon immense gratitude pour tous les sacrifices consentis.*

*A mon adorable neveu **Rassim***

*J'adresse mes sincères remerciements à mes amies et sœurs **Roumaissa** et **Amina** qui m'ont apportées leur soutien moral pendant ces années d'études, je les remercie sincèrement.*

*À tous les membres de ma famille je vous remercie tout particulièrement pour votre soutien et affection. Puissiez-vous trouver dans ce travail le témoin de mon affection et estime.*

# **Remerciements**

*Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de Thèse, le Professeur **Ramdani Messaoud** pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer la réalisation de cette thèse, et de n'avoir jamais cessé de croire en moi. Je vous remercie pour votre présence, votre aide, votre rigueur scientifique, vos conseils et votre soutien dans les moments difficiles.*

*Je remercie Monsieur **Laouer Hocine** Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, qui a accepté de consacrer son temps en examinant le manuscrit autant que président de jury. J'en suis honoré et je lui exprime toute ma profonde reconnaissance.*

*Mes remerciements vont également aux respectueux Professeurs Monsieur **Zerroug Mohamed Mihoub** de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, Madame **Dahbi Aicha** de l'Université de Bejaïa et à Monsieur **Yahia Abdelouahab** de l'Université de Mila qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et dont les remarques étaient bénéfiques et importantes pour ce travail.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame **Lograda Takia** Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour ses conseils au cours de la préparation de cette thèse.*

*Un grand merci à monsieur le Professeur **Chalard Pierre** de l'Université Clermont Ferrand, France qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et pour sa disponibilité malgré ses nombreuses charges.*

*J'aimerais également exprimer ma gratitude à Monsieur **Gilles Figueredo**, Directeur de LEXVA Analytique pour son aide dans la réalisation des analyses de la composition des huiles essentielles.*

*Mes profonds remerciements vont aussi à madame **Boukhebt habiba** maitre-assistante à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 et Madame **Sabrina Cherragui** ingénieur du laboratoire de recherche (VRBN) pour leur aide, conseils et leur gentillesse.*

*En terminant, je souhaite démontrer ma plus sincère gratitude à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce projet.*



## PUBLICATIONS

Benachour H., Ramdani M., Lograda T., Chalard P., Figueredo G., (2017). Chemotypes of *Capparis spinosa* L. Populations Growing in Eastern Algeria. Der Pharma Chemica, 9(18): 51-57.

Benachour H., Ramdani M., Lograda T., Chalard P., Figueredo G., (2020). Chemical composition and antibacterial activities of *Capparis spinosa* essential oils from Algeria. Biodiversitas, 21(1): 161-169.

## COMMUNICATIONS

Halima Benachour, Messaoud Ramdani, Takia Lograda, Pierre Chalard, Gilles Figueredo, Bounab Souhila, Abdelaziz Djoudi. « Chemotype et l'activité antibactérienne des populations algériennes de *Capparis spinosa* L ». 27<sup>ème</sup> forum international des sciences biologiques et de biotechnologie de l'ATSB, Tunisie, du 28 au 31 mars 2016.

Halima Benachour, Messaoud Ramdani. « Monographie du genre *Capparis* L. Dans l'est algérien: étude génétique, phytochimique et activités biologiques », 09 mai 2017 Doctoriales de la faculté des sciences de la nature et de la vie.

Halima Benachour, Messaoud Ramdani. « The algerian populations of *Capparis spinosa* L ». Séminaire international sur Phytodiversité et Plantes d'intérêt écologique et économique en Algérie Inventaire, Conservation et Valorisation du 29 au 30 Octobre 2017, Université Mohamed Boudiaf de M'Sila.

Halima Benachour, Messaoud Ramdani. « Étude phytochimique de quelques populations algériennes de *Capparis spinosa* L ». Quatrième journées internationales de chimie organique d'Annaba du 1 au 3 décembre 2018. Université Badji Mokhtar Annaba.

## LISTE DES TABLEAUX

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1 : Archéobotaniques du <i>Capparis spinosa</i> .....                                              | 4  |
| Tableau 2 : Classification du <i>Capparis spinosa</i> L.....                                               | 6  |
| Tableau3 : Constituants majoritaires de <i>C. spinosa</i> à travers le monde .....                         | 27 |
| Tableau 4 : Activités biologiques de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                        | 38 |
| Tableau 5 : Localisation des stations d'échantillonnage de <i>C. spinosa</i> .....                         | 43 |
| Tableau 6 : Espèces bactériennes testées.....                                                              | 50 |
| Tableau 7 : Composition chimique des huiles essentielles des populations de <i>C.spinosa</i> .....         | 60 |
| Tableau 8 : Composants utilisés dans les analyses statistiques.....                                        | 66 |
| Tableau 9 : Matrice de corrélation des composants de l'huile essentielle de <i>Capparis spinosa</i> L..... | 68 |
| Tableau 10 : Chémotypes de <i>C. spinosa</i> .....                                                         | 75 |
| Tableau 11 : Diamètres des zones d'inhibitions des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> .....          | 79 |
| Tableau 12 : Les principaux facteurs et interactions des essentielles de <i>C. spinosa</i> .....           | 83 |
| Tableau 13 : Effet des dilutions d'huile et des antibiotiques sur les bactéries testées.....               | 83 |
| Tableau 14 : L'efficacité des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> contre les bactéries testées.....   | 84 |
| Tableau 15 : Sensibilité des bactéries aux huiles essentielles de <i>Capparis spinosa</i> L.....           | 85 |
| Tableau 16 : Pourcentages d'inhibition des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> .....                  | 89 |
| Tableau 17 : Effet des dilutions des huiles sur le pourcentage d'activité antioxydante.....                | 92 |
| Tableau 18 : Les valeurs d'IC50 des huiles essentielle de <i>C. spinosa</i> .....                          | 95 |

## LISTE DES FIGURES

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : Distribution naturelle du Câprier.....                                                                                                | 5  |
| Figure 2 : Illustration d'une tige de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                                             | 8  |
| Figure 3 : Illustration d'une touffe de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                                           | 8  |
| Figure 4 : Unité isoprène C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> .....                                                                                    | 25 |
| Figure 5 : Structures chimiques du BHT, Trolox, BHA I et II.....                                                                                 | 34 |
| Figure 6 : Mécanisme de réduction du radical libre DPPH par un antioxydant.....                                                                  | 36 |
| Figure 7 : Zones d'échantillonnage des populations de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                             | 42 |
| Figure 8 : Touffe de <i>Capparis spinosa</i> L. (Dehamcha sétif) .....                                                                           | 43 |
| Figure 9 : Feuille, épines et boutons floraux de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                                  | 44 |
| Figure 10 : Fleur de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                                                              | 44 |
| Figure 11 : Fruits de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                                                             | 45 |
| Figure 12 : racines de <i>Capparis spinosa</i> L.....                                                                                            | 45 |
| Figure 13 : Dispositif d'extraction des huiles essentielles.....                                                                                 | 46 |
| Figure 14 : Méthode des aromagrammes sur boîte de Pétri.....                                                                                     | 49 |
| Figure 15 : Protocole de détermination de l'activité antioxydante par le test au DPPH.....                                                       | 53 |
| Figure 16 : Rendements des HEs de <i>C. spinosa</i> .....                                                                                        | 57 |
| Figure 17 : Chromatogrammes (Fid et Masse) de l'huile essentielle de <i>C. spinosa</i> de la population d'Ain Sebt.....                          | 59 |
| Figure 18 : Classes chimiques de l'huile essentielle de <i>C. spinosa</i> .....                                                                  | 65 |
| Figure 19 : Variation de la concentration des composés majoritaires.....                                                                         | 67 |
| Figure 20 : Cercle des corrélations, projection des variables sur le plan (1x2).....                                                             | 69 |
| Figure 21 : Cercle des corrélations, projection des variables sur le plan (1x3).....                                                             | 70 |
| Figure 22 : Projection des populations de <i>C. spinosa</i> sur le plan (1x2).....                                                               | 71 |
| Figure 23 : Projection des populations de <i>C. spinosa</i> sur le plan (1x3).....                                                               | 72 |
| Figure 24 : Projection spatiale des populations de <i>C. spinosa</i> .....                                                                       | 73 |
| Figure 25 : UPGMA cluster des populations de <i>C. spinosa</i> .....                                                                             | 74 |
| Figure 26 : Activité antibactérienne de l'huile de la population de Djemila et de l'antibiotique (Gentamicine) contre <i>S. aureus</i> MRSA..... | 82 |
| Figure 27 : Efficacité des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> basée sur la Zone d'inhibition.....                                          | 85 |
| Figure 28 : Profil des valeurs de désirabilité des populations des huiles essentielles de <i>Capparis spinosa</i> L.....                         | 86 |

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 29 : Pourcentages d'inhibition du DPPH par les huiles essentielles et le BHT .....                                                              | 91 |
| Figure 30 : Efficacité des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> basée sur le % d'inhibition.....                                                   | 93 |
| Figure 31 : Profil des valeurs de désirabilité de l'activité antioxydante des populations des huiles essentielles de <i>Capparis spinosa</i> L.....    | 94 |
| Figure 32 : Activité antioxydante des HEs des populations exprimé en IC50 des huiles de <i>C. spinosa</i> et de la substance de référence le BHT ..... | 96 |
| Figure 33 : HPTLC des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> (photo sous lumière blanche avant chauffage).....                                       | 97 |
| Figure 34 : HPTLC des huiles essentielles de <i>C. spinosa</i> (photo prise après chauffage à 110 ° C).....                                            | 97 |

## LISTE DES ABREVIATIONS

°C : Degrés Celsius.

**ACP** : Analyse en Composantes Principales.

**AFNOR** : Association française de normalisation

**ANOVA** : Analyse de la variance.

**APG III** : The Angiosperm Phylogeny Group

**Apr. J.-C** : Apres Jésus-Christ.

**ATCC** : American Type Culture Collection.

**Av. J.-C** : Avant Jésus-Christ.

**BHT** : 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol.

**CG/MS** : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrophotométrie de masse.

**CPG** : Chromatographie en phase gazeuse.

**CTX**: Cefotaxime.

**DMSO**: Dimethyl sulfoxide.

**DPPH** : 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil.

**FID** : détecteur à ionisation de flamme.

**G** : Gramme.

**GN** : gentamicine

**HE** : Huile essentielle.

**HP** : Hewlett-Packard.

**HPTLC** : High-performance thin-layer chromatography

**IC50** : Concentration inhibitrice médiane.

**IR** : Indice de rétention.

**IR** : Indice de rétention.

**ISO** : Organisation internationale de normalisation.

**KI** : Indice de Kovats.

**MeOH** : methanol.

**MHA** : Mueller–Hinton.

**MRSA** : *Staphylococcus aureus* résistant à la méticilline

**NaCl**: Chlorure de sodium.

**NIST:** National Institute of Standards and Technology.

**SFE:** supercritical fluid extraction.

**SM:** Spectrométrie de Masse.

**UAE:** ultrasonic-assisted extraction.

**UFC:** Colony Forming Unit.

**UPGMA:** Unweighted Pair Group Method with Arithmetic means.

## SOMMAIRE

ملخص

Résumé

Abstract

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

INTRODUCTION .....1

### CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I-PARTIE BOTANIQUE.....3

1-Origin et histoire du câprier .....3

2- Répartition.....5

3- Taxonomie.....6

3-1 Famille des Capparaceae ou Capparidaceae.....6

3-2 Le genre Capparis.....7

4-3 Capparis spinosa L. ....7

5- Utilisation du câprier .....9

6-Valeur nutritionnelle du câprier .....10

7- La culture et conditions environnementales de câprier .....11

8- Valeur économique de câpre.....11

II-LES HUILES ESSENTIELLES .....13

1-Définition des huiles essentielles .....13

1-1 Historique.....13

1-2 Caractéristiques des huiles essentielles .....14

1-3 Rôle des huiles essentielles dans la plante.....14

2- L'utilisation des huiles essentielles .....14

2-1-Les origines de l'aromathérapie.....15

2-1-2 Utilisation des huiles essentielles en alimentation .....16

2-1-3 Utilisation des huiles essentielles en parfumerie et cosmétique .....16

2-1-4 Utilisation des huiles essentielles en industrie pharmaceutique .....16

4- Variabilité de la composition des huiles essentielles .....16

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5- Localisation des huiles essentielles dans la plante .....                                          | 17 |
| 6- Méthodes d'extraction des huiles essentielles .....                                                | 17 |
| 6-1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau .....                                               | 18 |
| 6-1-1 Extraction par hydro-distillation.....                                                          | 18 |
| 6-1-2 Extraction par Hydro-diffusion .....                                                            | 18 |
| 6-2 Extraction par expression à froid .....                                                           | 19 |
| 6-3 Extraction par solvants .....                                                                     | 19 |
| 6-3-1 Extraction par dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) supercritique .....                        | 19 |
| 6-3-2 Extraction par enfleurage à froid .....                                                         | 19 |
| 6-3-3 Extraction par enfleurage à chaud .....                                                         | 20 |
| 6-4 Extraction assistée par micro-ondes .....                                                         | 20 |
| 7- Les caractéristiques physiques des huiles essentielles .....                                       | 20 |
| 7-1 Analyse de la composition chimique des HE .....                                                   | 21 |
| 7-1-1 La chromatographie en phase gazeuse (CPG).....                                                  | 21 |
| 7-1-2 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse<br>(GPC/SM) .....       | 22 |
| 7-1- 3 Indice de rétention (Kovats) .....                                                             | 23 |
| 8- Chimie des huiles essentielles .....                                                               | 24 |
| 8-1 Les terpénoïdes.....                                                                              | 24 |
| 8-2 Les phénylpropanoïdes (Composés aromatiques).....                                                 | 25 |
| 8-3 Les composés d'origines diverses.....                                                             | 25 |
| 8-4 Les Chémotypes ou variétés chimiques .....                                                        | 26 |
| 9- Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Capparis spinosa</i> L. ....                     | 26 |
| 10- Activités biologiques des huiles essentielles .....                                               | 31 |
| 10-1 Activité antimicrobienne des huiles essentielles.....                                            | 31 |
| 10-2 Activité antioxydante des huiles essentielles.....                                               | 32 |
| 10-2-1 Le stress oxydant.....                                                                         | 32 |
| 10-2-2 Les antioxydants .....                                                                         | 33 |
| 10-2-3 Les huiles essentielles comme antioxydants .....                                               | 34 |
| 10-2-4 Méthodes d'évaluation des propriétés antioxydantes <i>in vitro</i> .....                       | 35 |
| 10-2-5 Piégeage du radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) .....                                 | 36 |
| 10-2-6 Activité antioxydante par chromatographie sur couche mince de haute<br>performance HPTLC ..... | 36 |



|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 11- Les activités biologiques de <i>Capparis spinosa</i> L.....                       | 37 |
| 12- Activités antibactérienne de l'huile essentielle de <i>Capparis spinosa</i> ..... | 38 |
| 13- Activités antioxydante de <i>Capparis spinosa</i> L. ....                         | 40 |

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1-Matériel végétal .....                                                                     | 42 |
| 1-2 Description botanique de l'espèce étudiée .....                                          | 43 |
| 2- Extraction des huiles essentielles .....                                                  | 46 |
| 3- Rendement en l'huile essentielle.....                                                     | 47 |
| 4- Analyse Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse CPG/SM ..... | 47 |
| 4-1 Identification des composés chimiques .....                                              | 48 |
| 5- Activité antibactérienne des huiles essentielles .....                                    | 48 |
| 5-1 Espèces bactériennes testées .....                                                       | 49 |
| 5-2 Milieu de culture .....                                                                  | 50 |
| 5-3 Préparation de l'inoculum.....                                                           | 50 |
| 5-4 Ensemencement.....                                                                       | 51 |
| 5-5 Dépôt de disque et lecture.....                                                          | 51 |
| 6- Activité antioxydante .....                                                               | 52 |
| 6-1Activité antioxydante par DPPH.....                                                       | 52 |
| 6-1-1 Calcule d'IC50 .....                                                                   | 54 |
| 6-2 Activité antioxydante par HPTLC.....                                                     | 54 |
| 6-2-1 matériels utilisés .....                                                               | 54 |
| 6-2-2 Procédure générale.....                                                                | 55 |
| 7- Techniques statistique d'analyse des données.....                                         | 55 |
| 7-1 Analyse en Composantes Principales (ACP).....                                            | 55 |
| 7- 2 L'UPGMA (Unweighted pair group method with arithmetic mean).....                        | 56 |
| 7- 3 Analyse de la variance (ANOVA) .....                                                    | 56 |
| 7- 4 Teste de désirabilité.....                                                              | 56 |

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 1-Rendement en huile essentielle .....            | 57 |
| 2 Composition des huiles essentielles.....        | 58 |
| 3- Analyse en composantes principales (ACP) ..... | 65 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3-1- Etude des variables.....                                           | 66  |
| 3-1-1 Variabilité des composants chimiques.....                         | 66  |
| 3-1-2 Matrice de corrélation .....                                      | 67  |
| 3-2 Cercle des corrélations.....                                        | 69  |
| 3-3 Etude des populations du <i>C. spinosa</i> .....                    | 71  |
| 4- Analyse UPGMA.....                                                   | 73  |
| 2- Résultats microbiologiques .....                                     | 78  |
| 2-1 L'analyse statistique par ANOVA de l'activité antibactérienne ..... | 82  |
| 2-2 Teste de désirabilité .....                                         | 86  |
| 3- Résultats de l'activité antioxydante .....                           | 89  |
| 3-1 Résultats de l'activité antioxydante par DPPH.....                  | 89  |
| 3-1 L'analyse statistique par ANOVA de l'activité anti-oxydante .....   | 92  |
| 3-2 Teste de désirabilité .....                                         | 93  |
| 3-2 Résultats de l'activité antioxydante par HPTLC .....                | 97  |
| CONCLUSION.....                                                         | 100 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....                                        | 102 |
| ANNEXE                                                                  |     |

# INTRODUCTION

### Introduction

L'Algérie possède une importante biodiversité floristique, qui représente une source inépuisable de remèdes traditionnels et efficaces grâce aux principes actifs qu'elles contiennent. Parmi eux, les huiles issues du métabolisme secondaire des plantes. Ces huiles ont été utilisées depuis l'antiquité et sont largement employées de nos jours, pour leurs propriétés biologiques (antimicrobienne, antioxydante, analgésique, anti-inflammatoire, anti-cancérigène, antiparasitaire et insecticide...).

Ces substances naturelles issues des plantes ont des intérêts multiples, utilisées dans l'industrie (agroalimentaire et cosmétique), la médecine moderne propose encore une sélection de médicaments d'origine végétale. L'utilisation répandue de ces plantes par la population algérienne et mondiale nécessite une élucidation chimique précise.

Parmi ces plantes, le Câprier ou *Capparis spinosa* L. de la famille des *Capparaceae* est originaire de la région méditerranéenne. En Algérie le *C. spinosa* est commun dans tout le pays, il pousse naturellement à l'état sauvage dans des endroits ensoleillés et sur des sols squelettiques, rocheux, secs et caillouteux. Cette espèce possède des propriétés économiques, écologiques et médicinales (Tlili *et al.*, 2011).

Le câprier est connu dans la phyto-médecine traditionnelle qui a exploité ses propriétés à plusieurs fins comme tonique, apéritives, diurétique et anti-inflammatoire. Il fut parmi des plantes condimentaires les plus utilisées et les plus estimées des Grecs et des Romains (Boga *et al.*, 2011). En Algérie, les différentes parties de la plante sont utilisées pour soigner les démangeaisons, les piqûres de moustique, l'urticaire et aussi pour traiter l'asthme et les problèmes de digestion.

Dans le cadre du programme de recherche de notre laboratoire (VRBN) destiné à la valorisation des Ressources biologiques Naturelles. L'espèce *C. spinosa* de la famille des *Capparidaceae* est sélectionnée dans ce travail de recherche. Ce choix est basé d'une part sur l'abondance et l'utilisation répandue en médecine traditionnelle de cette plante, d'autre part, l'absence des travaux sur le plan chimique et biologique des huiles essentielles de cette espèce.

Les principaux objectifs de cette recherche sont basés sur deux axes ;

- 1- La caractérisation chimique des huiles essentielles du *C. spinosa* de différentes localités de l'Est Algérien, par la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM).
- 2- L'évaluation des activités biologiques (activité antibactérienne et antioxydante) des huiles essentielles.

Notre travail de recherche est subdivisé en 3 chapitres

Le premier chapitre englobe deux parties, la première consiste en un rappel bibliographique, englobant la description, la répartition géographique et l'utilisation du *C. spinosa*. La seconde partie est consacrée aux huiles essentielles, aux techniques de leurs extractions, leurs compositions chimiques, ainsi que leurs importances et leurs utilisations dans les activités biologique.

Le deuxième chapitre regroupe la description de la zone d'étude et les méthodes et le matériel utilisés pour l'obtention des résultats de cette recherche.

Dans le troisième chapitre sont exposés les résultats obtenus de cette étude ainsi que leurs discussions.

La rédaction de cette thèse se termine par une conclusion générale exposant une synthèse des résultats obtenus et présentant des perspectives de recherches.

CHAPITRE I :  
RAPPEL  
BIBLIOGRAPHIQUE

## CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

### I-PARTIE BOTANIQUE

#### 1-Origin et histoire du câprier

*Capparis spinosa* L. appartenant à la famille des *Capparidaceae*, est une plante vivace arbustive ; originaire de la région méditerranéenne, sa culture remonte à l'antiquité. Les italiens ont été les premiers à cultiver cette plante (Noailles, 1965). L'espèce est surtout connue pour les boutons floraux comestibles (Les câpres), les autres parties de la plante sont utilisées dans la fabrication de médicaments et de produits cosmétiques (Yu *et al.*, 2017).

Le mot câprier apparaît en France au début du 16<sup>ème</sup> siècle (Lieutaghi, 2004). Ibn Butlân médecin arabe a décrit les câpres parmi les végétaux nécessaires à l'alimentation de l'homme dans l'ouvrage arabe «KitâbTaqwim as-sihha» (Benseghir, 2014).

La relation entre les câpres et les êtres humains peut être remontée à l'âge de pierre, les restes de *Capparis spinosa* ont été trouvés dans des sites archéologiques (Tableau 1), bourgeons à fleurs carbonisées et des fruits mûrs ont été déterrés dans un pot sur le site de Tell Es-Sweyhat, (Syrie), datée d'environ 2400-1400 av. J.-C., ils ont été stocké comme condiment (Van et Bakker-Heeres, 1985). Les traces les plus anciennes de *C. spinosa* sont des graines fossilisées datant à peu près de l'an 5800 avant notre ère découverte à Tell Es Sawwan en Irak (Renfrew, 1973).

Le câprier est utilisé depuis l'antiquité dans plusieurs pays en cuisine et en médecine. La consommation des câpres marinées remonte à l'âge du bronze (Van et Bakker-Heeres, 1985), ils sont généralement utilisées en cuisine méditerranéenne comme épice dans diverses préparations (Ozenda, 1991). En médecine populaire grecque, une tisane à base de racines et de jeunes pousses est considérée comme bénéfique contre les rhumatismes (Kulisic-Bilusic *et al.*, 2012).

Au Moyen-Orient, Zohary considérait le câprier comme une flore indigène distribuée en Afrique et en Asie du Sud-Ouest (Zohary, 1960), tandis que Jacobs suggérait que les câpriers malaisiens et australiens étaient introduits par l'homme (Jacobs, 1965).

Tableau 1 : Archéobotaniques du *Capparis spinosa* L. (Rivera *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2007).

| Période av. J.-C.     | Site         | Types des restes trouvés                                                   | Conditions de préservation                                          | Références                          |
|-----------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 9500–4000             | Syrie        | Graines, rares en couche mésolithique, mais abondant en couche néolithique | Carbonisés                                                          | Moore <i>et al.</i> , 2000          |
| 8500–6900             | Syrie        | Graines plus ou moins endommagés                                           | Carbonisés                                                          | Van Zeist et Bakker-Heeres, 1984    |
| 7500–7000             | Grèce        | Graines                                                                    | Principalement minéralisé, et d'autres carbonisés                   | Hansen, 1991                        |
| 6500–5750             | Syrie        | Graines                                                                    | Graines carbonisés, autre semi-carbonisés, et graines non calcinées | Van Zeist et Bakker-Heeres, 1984    |
| 6000                  | Irak         | Graines entières ou broyées                                                | Carbonisés                                                          | Helbaek, 1972                       |
| 5400–5000             | Turkmenistan | Graines                                                                    | Carbonisés                                                          | Harris <i>et al.</i> , 1993         |
| 4000–2000             | Iran         | Bois                                                                       | Carbonisés                                                          | Helbaek, 1972                       |
| 2400–1400             | Syrie        | Bourgeons floraux et fruits immatures.                                     | Carbonisés                                                          | Van Zeist et Bakker-Heeres, 1985    |
| 800.                  | Chine        | Graines                                                                    | Frais                                                               | Jiang <i>et al.</i> , 2007          |
| 275 Au 600 Apr. J.-C. | Egypte       | Non déterminé                                                              | Desséchées                                                          | Van der Veen et Hamilton-Dyer, 1998 |
| Late 100–200          | Egypte       | Graines                                                                    | Desséchées                                                          | Van der Veen et Hamilton-Dyer, 1998 |
| 1200–1495Apr. J.-C.   | Belgique     | Graines                                                                    | Desséchées                                                          | Cooremans, 1999                     |



## 2- Répartition

*Capparis spinosa* est présent dans presque tous les pays du pourtour méditerranéen, ainsi que dans l'Inde et la Chine (Figure 1) (Jiang *et al.*, 2007). D'après Zohary, (1960) l'aire de répartition naturelle du Câprier est l'Europe, l'Asie, l'Australie et l'Afrique du nord.

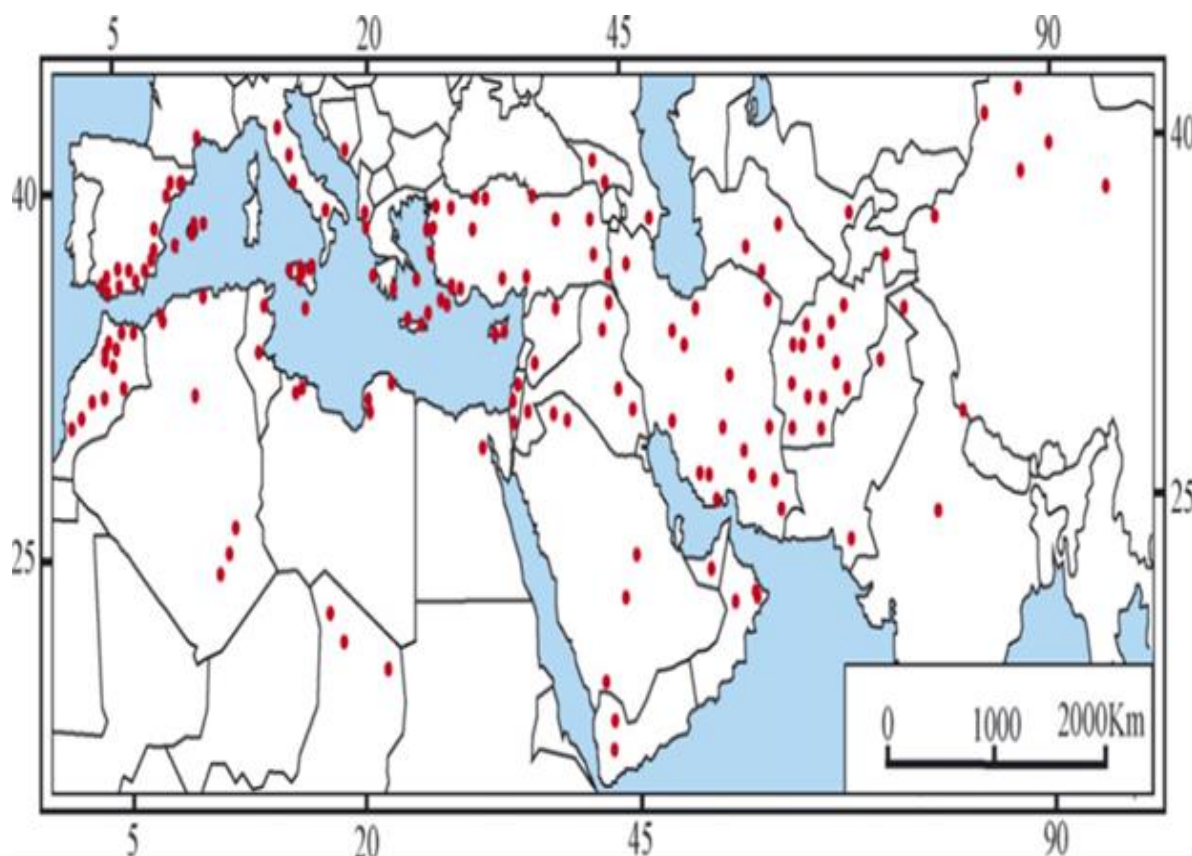


Figure 1 : Distribution naturelle du Câprier (Jiang *et al.*, 2007).

Le câprier est communément sub-spontané dans la région méditerranéenne, on le trouve, sur les vieux murs, les murets des champs en terrasse, il est aussi cultivé dans les parties les moins chaudes des régions de l'Olivier (Lieutaghi, 2004).

En Italie le *C. spinosa* se trouve principalement en Sicile, Salina et Pantelleria (Barbera, 1991). En Tunisie cette plante croit spontanément dans les sols les plus défavorisés (Ghorbel *et al.*, 2001). Au Maroc le câprier se rencontre dans les régions côtières jusqu'aux zones continentales à plus de 1000m d'altitude (Lakrime, 1997).

### 3- Taxonomie

Dans la classification phylogénétique APG III l'ordre des Brassicales a remplacé l'ordre des Capparales (Tableau 2). Il est caractérisé par la présence des fleurs souvent tétramères, hétérochlamydes dialypétales à carpelles soudés formant un ovaire supère à placentation pariétale. Les feuilles sont composées ou fortement découpées. L'ordre des Brassicales est classé parmi les Rosidées et plus précisément dans les Eu-rosidées. L'ordre regroupe 17 familles, 398 genres et 4753 espèces (la majorité des espèces se trouvent dans le sud de l'Europe et en Asie), (Lecointre et Le Guyader, 2013 ; Leite et Castilho, 2017).

Tableau 2 : Classification du *Capparis spinosa* L.

| Classification de Cronquist, (1981) |                                   | Classification APGIII (Lecointre et Guyader, 2013) |                      |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|
| Règne                               | Plantae                           | Clade                                              | Angiospermes         |
| Sous-règne                          | Tracheobionta                     | Clade                                              | Dicotylédones vraies |
| Division                            | Magnoliophyta                     | Clade                                              | Rosidées             |
| Classe                              | Magnoliopsida                     | Clade                                              | Malvidées            |
| Sous-classe                         | Dilleniidae                       | -                                                  | -                    |
| Ordre                               | Capparales                        | Ordre                                              | Brassicales          |
| Famille                             | Capparaceae                       |                                                    |                      |
| Genre                               | Capparis                          |                                                    |                      |
| Espèce                              | <i>Capparis spinosa</i> L., 1753. |                                                    |                      |

#### 3-1 Famille des Capparaceae ou Capparidaceae

Distribuée dans les zones chaudes (méditerranéenne, tropicale ou subtropicale), la famille des *Capparidaceae* regroupe environ 45 genres et 800 espèces (Chadefaud et Emberger, 1960 ; Paccalet, 1981). Cette famille possède des feuilles alternes, simples ou palmées composées, pétiolées, persistantes ou par saison, plus rarement minuscules et caduques, stipulées ou non. Fleurs solitaires et axillaires, ou en

grappes simples, terminales ou axillaires, pétales et étamines en nombre variable. Sépales libres ou soudés. Fruit varié, capsule, baie ou drupe. Stipules inexistants ou présents, souvent développés en épines (Quézel et Santa, 1962 ; Maire, 1965).

### 3-2 Le genre *Capparis*

Le genre *Capparis* a été déterminée par Linnaeus (1753, 1754) avec la description du *Capparis spinosa* L., et d'autres espèces du *Capparis* (Jarvis *et al.*, 1993). C'est le genre dominant de la famille des *capparidaceae*. Il comprend environ 250 à 350 espèces, utilisées pour différentes fins (alimentation, médecine, ornementation) (Barbara, 1991 ; Zhang et Tucker, 2008). Ces espèces sont réparties dans les zones tropicales et subtropicales d'Amérique du Sud, en Europe, Afrique, Madagascar, Asie, Australie et des îles du Pacifique (Willis, 1988). Selon Hansen, (1991) ce genre est largement distribué dès les côtes atlantiques, au Maroc et jusqu'à la mer Caspienne. La culture de certaines espèces de ce genre, en particulier *C. spinosa* et *C. ovata*, est très répandue dans le monde (Zhengyi *et al.*, 2008). Depuis l'Antiquité, les plantes du genre *Capparis* étaient utilisées en médecine traditionnelle. Certaines *Capparis spp* sont plus importantes pour leurs fruits comestibles comme condiments et épices (Schmelzer et Gurib-Fakim, 2008).

### 4-3 *Capparis spinosa* L.

Le câprier (*Capparis spinosa* L.) est assez fréquent sur les rochers et les pentes escarpées du Tell. C'est un arbuste de 1 m ou plus. Plus ou moins grimpent et retombent, réputé pour ses boutons floraux et ses fruits immatures recherchés pour la consommation humaine. C'est une plante vivace à feuilles caduques d'hiver. Ces feuilles sont alternes arrondies, charnues et épaisses. Il est peu rustique, très tolérant à la sécheresse. Il est largement cultivé dans les pays de la méditerranée comme la France, l'Espagne, l'Italie et le Maroc (Nosti Vega et Castro Ramos, 1987 ; Aghel *et al.*, 2007 ; Rivera *et al.*, 2002 ; Sher et Alyemeni, 2010). C'est une plante ligneuse sarmenteuse à nombreuses tiges étalées flexueuses, épineuses, (figure 2 et 3). Les feuilles sont opposées alternes et sub-orbiculaires ou bien ovales de 1 à 4 cm de longueur avec deux petites épines recourbées courtes, crochues et vulnérantes situées à la base de chaque pétiole (Inocencio *et al.*, 2006; Fici, 2014).



Figure 2 : Illustration d'une tige de *Capparis spinosa* L. (Engler et Prantl, 1889–1915. In Ernest, 2011).

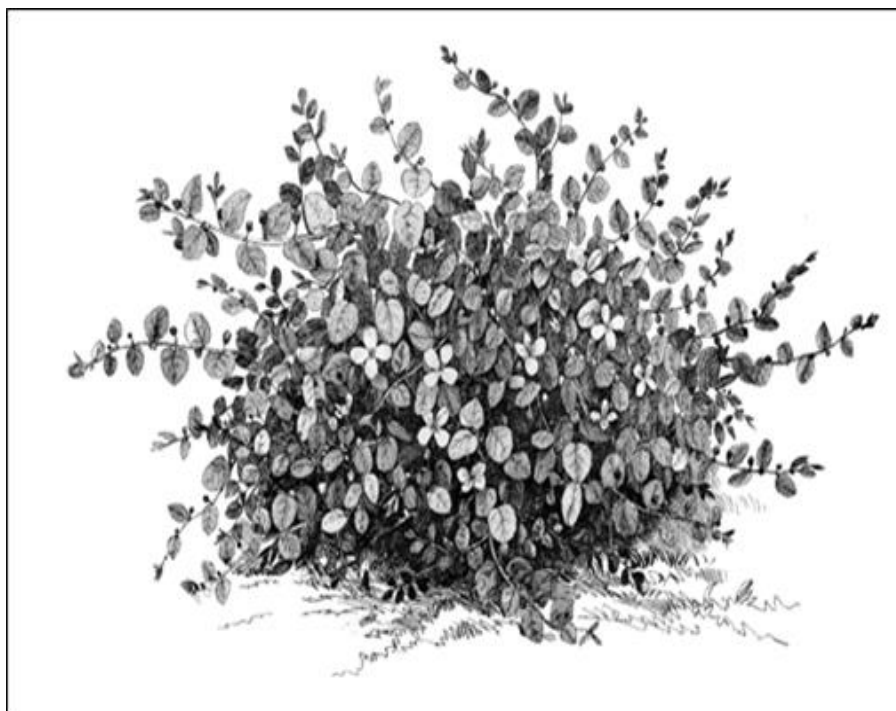


Figure 3 : Illustration d'une touffe de *Capparis spinosa* L. (Turner, 1893. In Ernest, 2011).

Les boutons sont de 8 à 13 mm. Les fleurs sont axillaires solitaires à l'aisselle de couleur blanche ou blanc-rosé, un peu inégaux. 4 grandes sépales verts très concaves, grande corolle (4-5 cm), à 4 pétales blanc rosé et de très nombreuses étamines longues qui dépassant le calice. Les baies ovoïdes oblong ou pyriforme avec des graines à embryon convoluté noire réniformes de 3 mm de longueur (Quézel et Santa, 1962 ; Maire, 1965 ; Ozenda, 1977 ; Satyanarayana *et al.*, 2008).

La floraison du *C. spinosa* s'étale sur deux saisons, l'une de mars à mai l'autre de septembre au début de novembre. Les fleurs sont nocturnes, s'ouvrant la nuit, se développant entièrement pendant une heure, elles sont abondantes mais éphémères ; leur durée de vie n'excède pas une journée (Levizou *et al.*, 2004 ; Rhizopoulou *et al.*, 2006). Les fleurs produisent un nectar (Petanidou *et al.*, 1996).

### 5- Utilisation du câprier

La médecine traditionnelle est basée en grande partie sur les herbes, le câprier fut l'une des plantes cultivées depuis l'Antiquité, Il est connu depuis des siècles dans la phyto-médecine traditionnelle qui a exploité ses propriétés à plusieurs fins, il fait partie des plantes condimentaires les plus utilisées et les plus estimée des Grecs et des Romains (Sozzi, 2001 ; Boga *et al.*, 2011).

Selon Ibn sina, (1877) dans la civilisation babylonienne la plante était utilisée pour traiter les douleurs des jambes, les empoisonnements et la rétention urinaire (Jiang *et al.*, 2007).

L'écorce de racine et les feuilles avec du miel ou bouillie dans du vinaigre ont été utilisées pour éliminer les ulcères et pour calmer les douleurs des dents, les racines ont été utilisées pour enlever les taches blanches de vitiligo (leucodermie), et aussi comme analgésique pour le mal d'oreille (Rivera *et al.*, 2003).

Le câprier a également été utilisé comme un médicament diurétique, pour guérir le rein et les plaies dans la bouche, pour traiter les douleurs de dents et les gencives, les piqûres de scorpion, les problèmes d'estomac (Muntner, 1969 In Rivera *et al.*, 2003). La médecine traditionnelle Iranienne utilise les fruits et les racines de *C. spinosa* pour traiter la goutte, ainsi que pour leurs propriétés diurétiques, astringentes et toniques et aussi contre le paludisme et les maladies articulaires (Chahlia 2009 ; Duman *et al.* 2013), et

au Pakistan, les feuilles sont utilisées comme analgésiques, anti-hémorroïdaires, antirhumatismales, apéritives et diurétiques (Afsharypuor *et al.*, 1998).

Les Romains du 1<sup>er</sup> siècle faisaient confire les boutons floraux avec la jeune pousse et ils l'utilisaient principalement comme tonique, apéritives, diurétique et sont utilisé aussi pour améliorer les fonctions hépatiques ou comme désinfectant rénal, donc les boutons floraux ont les même vêtues médicinales que les autres parties de la plante (Lieutaghi, 2004 ; Al-Said *et al.*, 1988).

Au Maroc, les bourgeons non ouverts sont utilisés pour traiter les infections oculaires tandis que les fruits séchés sont destinés à soigner l'hypertension et les complications diabétiques (Jouad *et al.*, 2001; Eddouks *et al.*, 2002).

Actuellement les bourgeons de plantes, cuits et marinés, sont utilisés comme aromatisants et la tige est utilisée pour traiter l'arthrite en raison de son effet analgésique, anti-inflammatoire et coagulant (Patel et Sharma, 2015). La racine, l'écorce et les feuilles peuvent avoir une activité antirhumatisme et anti-carcinogène (Mousavi *et al.*, 2016).

En Algérie différentes parties de la plante sont utilisée en médecine traditionnelle, pour soigner tout ce qui démange : les boutons de moustique, l'urticaire et aussi pour traiter l'asthme, les problèmes de digestion. La population locale au Sahara Algérien utilise l'écorce des racines pour les traitements des rhumatismes, des maux de tête, des maladies de la rate et du foie, des ulcères et même de la gale des dromadaires (Benseghir et Seridi, 2007).

## **6-Valeur nutritionnelle du câprier**

Les câpres sont une source potentielle de nutriments de valeur, car 100 g de câpres contiennent 20 kcal d'énergie ; 5 g de glucide, 0,9 g de matière grasse, 3 g de Fibre, 2,96g de sodium, 1,7 mg de fer, 2 g de protéine et 4 mg de vitamine C (Sher et Alyemeni, 2010). Les fruits de *Capparis spinosa* renferment 81,61% de leur poids en eau et contiennent en plus des protéines, des minéraux, des huiles et des fibres (Brand et Cherikoff, 1985 ; Özcan, 1999 ; Özcan et Aydin, 2004 ; Haciseferoğullari *et al.*, 2011).

## 7- La culture et conditions environnementales de câprier

Dans les pays du bassin méditerranéen la culture du câprier est une pratique très ancienne. Dès le 13<sup>ème</sup> siècle les italiens ont été les premiers à parler de la culture du câprier. Les français l'ont connue vers le 17<sup>ème</sup> siècle. Quant aux Espagnols, c'est en 1875 qu'ils avaient commencé la production et l'exportation des câpres vers la France et certains pays de l'Amérique Latine (Barbera, 1991). Le Câprier est une plante de valeur commerciale cultivée dans plusieurs parties du monde (Sozzi, 2001 ; Panico *et al.*, 2005; Infantino *et al.*, 2008 ; Musallam *et al.*, 2011).

*C. spinosa* est une espèce des zones climatiques arides et semi-arides, avec des températures annuelles moyennes supérieures à 14°C et des précipitations annuelles moyennes de 200 mm. Il se plaît sur des sols secs, sableux ou rocaillieux et très bien drainés et il préfère les habitats salins et halophytiques. Il est adapté aux zones xériques et résiste aux vents forts et aux températures supérieures à 40°C (Ahmed, 1986, Al-Yemeni et Zayed, 1999 ; Sozzi et Vicente, 2006). Les câpriers ont été trouvées même à 1000 m au-dessus du niveau de la mer, bien qu'elles soient généralement cultivées à des altitudes plus basses (Barbera, 1991).

On les trouvent aussi de façon naturel dans les joints de murs et dans les monuments antiques (Barbera, 1991 ; Chalak *et al.*, 2007).

## 8- Valeur économique de câpre

*C. spinosa* est parmi les plantes aromatiques les plus communes dans le bassin de la mer Méditerranée (Germano *et al.*, 2002). Avant son commercialisation, les parties aériennes fraîches, y compris les fruits (caprons) et les bourgeons floraux (câpres) sont stockés dans du vinaigre ou saumurés et ils sont devenus un produit coûteux (Alvarruiz *et al.*, 1990).

La culture du câprier est très intéressante, ayant une importance économique dans la région méditerranéenne au cours des dernières années (Roméo *et al.*, 2007). L'Espagne, le Maroc et l'Italie ont été les principaux pays producteurs (Levizou *et al.*, 2004, Özcan et Akgül, 1999). La culture des câpres a commencé vers 1970 en Espagne et en Italie, puis au Maroc, avec environ 4000, 1000 et 2500 ha en culture, respectivement. Environ 60 pays se sont engagés dans l'exportation et l'importation du

capres le taux de croissance annuel de ses échanges est d'environ 6%, actuellement les principaux pays exportateurs sont la Turquie, le Liban, le Maroc, l'Espagne, l'Ouzbékistan, le Kirghizistan, la Syrie et l'Iran (Babili, 2015).

La production annuelle moyenne est estimée à environ 10000 tonnes. 3500 à 4500 tonnes sont produites en Turquie, 3000 tonnes au Maroc, 500 à 1000 tonnes en Espagne (Janick et Paull, 2008). En Tunisie, la production annuelle moyenne est estimée à 150 tonnes (Tlili *et al*, 2011). En Iran, elle est estimée à 1000 tonnes.



## II-LES HUILES ESSENTIELLES

### 1-Définition des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des produits obtenus à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques : soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques, soit par distillation sèche (ISO, 1997).

Les huiles essentielles, appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatiques produites par de nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois, elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse du végétal. Elles sont odorantes et très volatiles et s'évaporent rapidement dans l'air (Padrini et Lucheroni, 1996).

Ce sont des composés aromatiques volatils, qui ont un aspect huileux, elles sont obtenues à partir de plantes aromatiques par plusieurs procédés d'extraction (Burt, 2004). Elles sont solubles dans les lipides et les solvants organiques et possèdent une densité inférieure à celle de l'eau (Bakkali *et al.*, 2008).

#### 1-1 Historique

Inventé au 16<sup>ème</sup> siècle, le terme de l'huile essentielle provient de «**Quinta essentia**» un nom donné par le médecin suisse Paracelse (Paracelsus von Hohenheim) aux extraits des plantes obtenus par distillation, il signifie la fragrance et la quintessence de la plante ou le composant efficace d'un médicament (Guenther, 1948).

Les huiles essentielles semblent avoir accompagné la civilisation humaine depuis ses premières genèses. Les premières preuves de fabrication et d'utilisation des huiles essentielles datent de l'an 3000 avant J.C (Baser et Buchbauer, 2010). Elles sont utilisées depuis des millénaires, les égyptiens puis les grecs et les romains ont employé diverses matières premières végétales ainsi que les produits qui en découlent, notamment les huiles essentielles.

L'étape byzantine de la civilisation a permis l'instauration des bases de la distillation et, avec l'ère arabe de la civilisation, l'huile essentielle devient un des principaux produits de commercialisation internationale. Ainsi, vers l'an mille, Avicenne, médecin et scientifique persan, a défini précisément le procédé

d'entraînement à la vapeur. Par la suite, les huiles essentielles ont bénéficié des avancées scientifiques, au niveau des techniques d'obtention et de l'analyse de leur composition chimique. Parallèlement, leur utilisation a aussi tiré profit de l'avènement de l'aromathérapie (Besombes, 2008).

### **1-2 Caractéristiques des huiles essentielles**

Les huiles essentielles sont très réfringentes, hydrophobes et lipophiles. Elles ne sont que très peu solubles ou pas du tout dans l'eau et on les retrouve dans le protoplasme sous forme d'émulsion plus ou moins stable qui tend à se collecter en gouttelettes de grosse taille. Par contre, elles sont solubles dans les solvants des lipides (acétone, sulfure de carbone, chloroforme, etc.) et dans l'alcool. Mais à ces caractères de solubilité se limite la ressemblance avec les huiles grasses (Binet et Brunel, 1967).

### **1-3 Rôle des huiles essentielles dans la plante**

Les (HE) sont des métabolites secondaires ou des messagers chimiques utilisés par les plantes aromatiques pour interagir avec leur environnement. Elles permettent d'éloigner les maladies, les parasites et même les ravageurs phytophages, mais aussi elles jouent un rôle important dans la reproduction et la dispersion des espèces végétales puisqu'elles permettent d'attirer les insectes pollinisateurs (Cseke *et al.*, 2006).

## **2- Utilisation des huiles essentielles**

Les huiles essentielles ont une application très variée dans la vie courante. On peut aujourd'hui retenir quatre principaux domaines d'utilisation industrielle : l'alimentation, l'aromathérapie, la parfumerie et la cosmétique et l'industrie chimique et pharmaceutique.

Les huiles essentielles sont utilisées à des fins thérapeutiques (aromathérapie). C'est une médecine naturelle ou « douce » qui rejoint la phytothérapie, d'où le terme de phyto-aromathérapie (Margaux, 2015). La littérature actuelle définit l'aromathérapie comme l'utilisation d'huiles essentielles pures de diverses parties d'une plante, y compris les fleurs, les racines ou les feuilles, pour aider à améliorer la santé physique, mentale et la qualité de vie en général (Shauer, 1998 ; Flemming, 2000).

## 2-1- Origines de l'aromathérapie

C'est vers le XII<sup>ème</sup> siècle que le concept de l'aromathérapie s'est enraciné en Europe. Les plantes, dans leur ensemble, constituaient la base de la pharmacopée des civilisations antiques. Si l'on retrouve des traces de méthodes de distillation ou d'extraction, en Chine ou en Inde, datant de plusieurs millénaires, c'est en Égypte que leur utilisation a été avérée.

Pendant les Croisades, les barbiers-chirurgiens découvrirent l'importance de l'hygiène et l'utilisation des huiles chez les Arabes. Les chevaliers ont donc rapporté des herbes et des huiles, ainsi que la technique de la distillation à la vapeur. En 1665, année de la grande peste à Londres, on brûlait la lavande, le cèdre et le cyprès dans les rues, les HEs ont également été utilisées pour combattre la peste en 1720, la grippe espagnole en 1948, la dysenterie amibienne, les maladies pulmonaire en 1938 (Ouamba, 1991). Ces pratiques ont été souvent qualifiées de superstition par les historiens, mais les produits utilisés n'en possédaient pas moins des propriétés désinfectantes, bactéricides et antivirales (Walters, 2000).

René-Maurice Gattefosse a créé, en 1928, le terme de l'aromathérapie et il a mené de nombreux travaux concernant les huiles essentielles, notamment leurs propriétés ; ces résultats seront à l'origine de nombreuses autres recherches (Besombes, 2008).

D'après Jollois *et al.* (2001), l'histoire de l'aromathérapie peut se résumer en quatre grandes époques :

- 1- La première époque est celle au cours de laquelle les plantes aromatiques étaient utilisées telles quelles.
- 2- La seconde époque dans laquelle les plantes aromatiques étaient brûlées ou mises à infuser ou à macérer dans une huile végétale.
- 3- La troisième époque durant laquelle intervient la recherche de l'extraction de cette substance odorante. C'est la naissance du concept "d'huile essentielle".
- 4- Quatrième période, la plus moderne dans laquelle la connaissance des composants des huiles essentielles est prise en compte pour expliquer les activités : physiques, chimiques, biochimiques.

**2-1-2 Utilisation des huiles essentielles en alimentation**

Dans l'alimentation, les huiles essentielles sont utilisées comme condiments, aromates, épices ou même comme rehausseurs de goût et pour améliorer la saveur des produits alimentaires élaborés. C'est le cas des essences de gingembre, de girofle, de vanille, de basilic, de poivre et de citrus (Ouamba, 1991). Depuis peu, les industriels ont souhaité l'utilisation d'huiles essentielles comme conservateurs (Kaloustian et Hadji-Minaglou, 2012).

**2-1-3 Utilisation des huiles essentielles en parfumerie et cosmétique**

L'industrie des parfums et des produits cosmétiques est le principal consommateur des plantes à huiles essentielles. Cette industrie utilise fréquemment les huiles essentielles concrètes, absolues et résinoïdes, c'est le cas des essences de rose, d'ylang-ylang, de lavande, de vétiver, de jasmin, de patchouli, etc., qui entrent dans la composition des parfums de luxes (Jouhanneau, 1991 ; Ouamba, 1991). Les huiles essentielles servent aussi en hygiène, en esthétique corporelle sous forme de lotions, d'eaux florales, de crèmes, de gels et de pommades (Bruneton, 1999).

**2-1-4 Utilisation des huiles essentielles en industrie pharmaceutique**

L'industrie chimique extrait à partir des huiles essentielles des matières premières soit pour un usage ultérieur en tant que produits naturels, soit elles les transforment en produits chimiques plus élaborés pour l'obtention finale de nouvelles molécules. Ces isolats peuvent être utilisables pour la synthèse de principes médicamenteux, des vitamines, de substances odorantes etc. C'est le cas par exemple de l'essence de pin, riche en  $\alpha$ -pinène, qui en plus de son utilisation comme solvant, entre dans la synthèse du camphre (agent plastifiant) (Kaloustian et Hadji-Minaglou, 2012). Dans l'industrie pharmaceutique les HE sont très utilisées dans le traitement de nombreuses maladies infectieuses (Pibiri, 2006). Elles sont aussi utilisées en raison de leurs propriétés : bactériostatiques, bactéricides, vermicide, fongicides, antiseptiques, insecticide (Bruneton, 1999).

**4- Variabilité de la composition des huiles essentielles**

Le cycle végétatif de l'organe, l'âge de la plante ou son stade de croissance, le mode d'extraction, les facteurs climatiques et la nature du sol, sont des agents ou des

facteurs qui peuvent affecter et varier la composition et le rendement des huiles essentielles. Une huile essentielle est très fluctuante dans sa composition, sur laquelle intervient un grand nombre de paramètres, d'origine intrinsèque (génétique, stade végétatif), d'origine extrinsèque (sol, climat, latitude) ou d'ordre technologique c'est-à-dire lié aux techniques d'exploitation du matériel végétal (Smallfield, 2001 ; Burt, 2004). Les conditions culturales telles que la date de semis, la date de récolte, les traitements phytosanitaires, l'usage d'engrais, ainsi que les techniques de récolte agissent aussi sur composition et le rendement des huiles essentielles (Lahlou, 2004). Réellement, il faut signaler que de nombreuses modifications s'opèrent lors du séchage, du stockage, de l'extraction de matière première végétale (Evans, 2009).

### **5- Localisation des huiles essentielles dans la plante**

Les huiles essentielles se localisent dans toutes les parties vivantes de la plante mais leurs synthèses et accumulation est généralement associée à la présence de structures histologiques spécialisées. Elles peuvent être stockées et emmagasinées dans diverses structures de la plante telles que les poils sécréteurs ou les trichomes, les cellules épidermiques, les cellules sécrétrices internes, les poches sécrétrices et les canaux sécréteurs (Bruneton, 1987).

### **6- Méthodes d'extraction des huiles essentielles**

Il existe plusieurs techniques variables qui permettent d'extraire les huiles essentielles, le choix de la méthode se fait en fonction de la partie du végétal traitée, la fragilité de la plante utilisée et ses caractéristiques botaniques. L'extrait volatil obtenu (HE) est différent au mélange de constituants initialement présent dans les organes sécréteurs du végétal (Richard et Etievant, 1997). Plusieurs méthodes d'extraction sont mises au point, mais la distillation est le procédé le plus anciennement utilisé pour l'extraction des huiles essentielles (Başer et Buchbauer, 2010). Cependant plusieurs techniques d'extraction aient été mises au point, seules la distillation et l'expression à froid permet d'obtenir des huiles essentielles conformes à la pharmacopée européenne (Mnayer, 2014).

## 6-1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

La distillation à la vapeur d'eau ou par entraînement à la vapeur est une technique très ancienne. Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur c'est-à-dire une injection de vapeur se fait à la base de l'alambic, les végétaux ne soient pas en contact direct avec l'eau. Elle a été inventée par les Pharaons et a été perfectionnée par la civilisation Arabe. La vapeur générée traverse le matériel végétal, donc elle est saturée en composés volatils qui sont condensées puis décantées (Richard et Peyron, 1992).

### 6-1-1 Extraction par hydro-distillation

La méthode d'extraction des huiles essentielles la plus simple est l'hydro distillation elle se produit dans un appareil de type Clevenger, son principe consiste à immerger la matière première dans un bain d'eau, l'ensemble est porté à ébullition et l'opération est généralement conduite à pression atmosphérique. La solution aqueuse chargée de composés volatils, diffuse ensuite à travers le tissu de l'organe végétal vers la surface extérieure où l'huile essentielle sera vaporisée avec l'eau (vapeurs hétérogènes). Le mélange est ensuite refroidi, l'eau et les HE, une fois condensées, se séparent en deux phases par différence de densité (Başer et Buchbauer, 2010).

La chaleur et la durée de distillation et plusieurs phénomènes d'échange de matière entre les phases solide, liquide et vapeur peuvent causer des modifications chimiques des composants thermosensibles, cela influe sur la qualité et le rendement de l'huile essentielle (Hajji *et al.*, 1985).

### 6-1-2 Extraction par Hydro-diffusion

Cette technique est relativement récente, le procédé d'hydro diffusion a été développé par firme Suisse SCHMIDT SA en 1981. Elle consiste à pulser de la vapeur d'eau avec faible pression (0,02-0,15 bar) à travers la masse végétale, du haut vers le bas. Le flot de vapeur transperçant la masse végétale n'est pas ascendant, comme dans les techniques classiques de distillation, mais descendant. Le terme hydro diffusion est attribué au type de transport contrôlé par la polarité des constituants, alors l'ordre de sortie des composés serait dicté par leurs polarités et non par volatilités

(Acquarone *et al.*, 1993). Cette méthode d'extraction permet une extraction plus rapide et moins coûteuse en énergie (Chemat, 2009).

## **6-2 Extraction par expression à froid**

La pression à froid appelée aussi « grattage » est un procédé purement mécanique. Il s'agit d'une méthode d'extraction la plus simple mais également la plus limitée, principalement utilisée pour extraire les hespéridés et les agrumes (citron, orange, mandarine, ...) (Buronzo, 2008 ; Roux-Sitruk, 2008). Son principe consiste à la dilacération ou à rompre mécaniquement les poches à essences, (abrasion, compression, incision et perforation) souvent situées sur la peau du fruit (zeste, péricarpe) pour recueillir un mélange d'essences odorantes et l'eau. L'huile essentielle est séparée de ce mélange par décantation ou centrifugation (Chaintreau *et al.*, 2003 ; Roux-Sitruk, 2008).

## **6-3 Extraction par solvants**

La technique d'extraction par solvants est la plus pratique, son principe consiste à placer le matériel végétal à traiter avec le solvant dans un extracteur. On se sert d'hexane, qui est le solvant le plus utilisé à l'époque actuelle (AFNOR, 1992 ; Lagunez, 2006).

### **6-3-1 Extraction par dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) supercritique**

Cette technique d'extraction est relativement récente, basée sur la capacité du solvant de dioxyde de carbone à une température basse et sous haute pression (plus de 74 bar et de 31°C). Le matériel végétal traité est placé dans un extracteur traversé par le flux de CO<sub>2</sub> supercritique. Le fluide se charge en composé extrait, puis il est détendu, passe en phase gazeuse puis il va être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et en solvant (Chemat, 2009 ; Lahlou, 2004 ; Marongiu *et al.*, 2004).

### **6-3-2 Extraction par enfleurage à froid**

L'enfleurage à froid (ou macération à saturation) ne concerne que les parties fragiles de la plante telles que les fleurs qui gardent l'odeur après la cueillette, mais dont la chaleur de l'hydro distillation risque de dégrader les molécules aromatiques présentes (Kaloustian et Hadji-Minaglou, 2012).

Elle consiste à mettre les fleurs en contact avec deux couches épaisses de matière grasse absorbante, généralement animale inodore. On renouvelle les matières végétales fraîches durant plusieurs jours jusqu'à saturation de la graisse en fragrance. Dans la technique de l'enfleurage, la saturation se fait par diffusion à la température ambiante des arômes vers le corps gras. On récupère les graisses parfumées appelées «pommades» ce mélange est ensuite épuisé par un solvant organique, puis ce dernier est évaporé on obtient un absolue, une huile essentielle de très haute qualité (France-Ida, 1996 ; Jollois *et al.*, 2001).

### **6-3-3 Extraction par enfleurage à chaud**

L'extraction par enfleurage à chaud également appeler digestion ou macération, est une variante de la technique précédente (enfleurage à froid). Cette technique consiste à immersion des fleurs dans une graisse animale clarifiée préalablement chauffé dans une chaudière en cuivre à 60° (ou au bain-marie) pendant 12 à 24 heures. Afin d'obtenir un résultat de qualité il faut filtrer le mélange de la graisse et le matériel végétal par un tamis métallique pour séparer la graisse parfumée de la matière première épuisée, ce processus est répété autant de fois que nécessaire jusqu'à sa saturation de graisse en molécules odorantes. Le produit final est, comme précédemment, une «pommade florale» (Bruneton, 1993 ; Möller, 2008).

### **6-4 Extraction assistée par micro-ondes**

Le concept d'extraction par micro-ondes ou VMHD (Vacuum Microwave Hydro distillation) a été élaboré en 1994 par la société Archimex (Mengal et Mompon, 1994-1994 ; Chemat et Lucchesi, 2005). Il consiste à extraire l'essence aromatique à l'aide d'un rayonnement micro-ondes d'énergie constante et d'une séquence de mise sous vide (Bruneton, 1999).

## **7- Caractéristiques physiques des huiles essentielles**

Les huiles essentielles sont des substances volatiles contenues dans les végétaux, cette volatilité est à l'origine de leur caractère odorant et permet leur entraînement à la vapeur d'eau (Lardry et Haberkorn, 2007). En général, elles sont liquides à la température ambiante, rarement visqueuse. A plus faible température, certaines cristallisent partiellement ou totalement. Leur densité est généralement inférieure à 1



(inférieure à celle de l'eau), leur indice de réfraction est souvent élevé ; elles sont douées d'un pouvoir rotatoire. Peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther. Elles peuvent être incolores ou colorées. Sensibles à l'altération, elles ont tendance à se polymériser pour former des produits résineux. (Jollois *et al*, 2001 ; Samate, 2002).

### **7-1 Analyse de la composition chimique des HE**

Une fois l'huile essentielle est obtenue, l'analyse permet d'identifier et de quantifier les produits qui le composent. Plusieurs méthodes analytiques permettent d'identifier rapidement un très grand nombre de constituants. La technique la plus utilisée pour l'analyse de la composition chimique des HE est la chromatographie en phase gazeuse (Paolini, 2005). Le chromatographe peut être associé à différents types de détecteurs, les plus utilisés sont : le détecteur à ionisation de flamme (FID), le détecteur de masse (SM) et le détecteur infrarouge par transformée de Fourier (IRFT), Récemment la CPG a été couplée à des détecteurs de type ICP (inductively coupled plasma) qui permettent l'analyse des constituants d'une molécule par choix d'un atome particulier (Samate, 2002).

#### **7-1-1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

La chromatographie en phase gazeuse est la méthode la plus utilisée et la mieux adaptée dans le domaine des huiles essentielles. Cette technique a été développée par Archer John Porter Martin et Richard Laurence Millington Synge. C'est une méthode de séparation des composés gazeux, susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans subir une décomposition. Elle concerne l'identification qualitative et quantitative des différents constituants d'une huile essentielle (Tranchant, 1964). La CPG permet la séparation des composés à l'état gazeux suivant leur coefficient de partage entre une phase stationnaire liquide imprégné sur un support solide inerte (colonne de chromatographie) et parcouru par une phase mobile gazeuse (le gaz vecteur) (Arpino *et al.*, 1995).

La phase stationnaire étant un liquide non volatil réparti ou greffé sur un support inerte. La phase mobile est constituée de gaz inerte (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He) (Figueredo, 2007). La solution est injectée au moyen d'une seringue soit manuellement, soit avec un injecteur automatique qui permet d'obtenir une meilleure reproductibilité. La chambre d'injection

est maintenue à une température telle que la vaporisation de l'échantillon se fasse dans un temps le plus court possible. La séparation des composés dépend du type de colonne utilisée et de la polarité de la phase stationnaire.

Après avoir choisi le type de colonne appropriée et un programme de température adéquat, la détection des composés élués est obtenue par un détecteur FID (flamme ionisation détecteur - détecteur à ionisation de flamme). Dans le cas des huiles essentielles, le FID est le détecteur le plus cité dans la littérature. Pour d'autres applications particulières, recherche de pesticides par exemple, les détecteurs de type ECD (détecteur à capture d'électron) ou TSD (détecteur thermo-ionique spécifique) sont les plus adaptés. Ces détecteurs sont très rarement utilisés pour l'analyse des huiles essentielles en raison de leur grande sensibilité envers les atomes de chlore, d'azote ou de phosphore, atomes qui sont peu fréquemment rencontrés dans celles-ci (Figueredo, 2007).

### **7-1-2 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM)**

Si la chromatographie permet à elle seule de séparer correctement les différents constituants d'un mélange, il est néanmoins délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine, car les paramètres déduits de la rétention sélective des solutés au travers de la colonne sont souvent lourds à manier dans la plupart des cas, peu reliés aux édifices moléculaires organiques. L'idée de coupler une autre méthode physique d'investigation après séparation chromatographique, dans le but d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique, s'est concrétisée dès 1960 dans la combinaison entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse CPG/SM (De Maack et Sablier, 1994).

En effet, le couplage CPG-SM est la technique utilisée en analyse de routine dans le domaine des huiles essentielles. Le principe de cette méthode consiste à transférer par le gaz vecteur (phase mobile) les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse dans le spectromètre de masse au niveau duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse. La comparaison informatique du spectre d'un pic inconnu avec une ou plusieurs bibliothèques de référence permet son identification à condition que la similitude des spectres,

inconnus et référence, soit suffisant et que les indices de rétention soient identiques, dans des conditions opératoires comparables (Desjobert *et al.*, 1997; Bruneton, 1999).

### 7-1- 3 Indice de rétention (Kovats)

Le manque de reproductibilité des temps de rétention d'un appareil à l'autre ou d'une colonne à l'autre est l'un des problèmes de la CPG, même si elles sont de nature identique. Pour résoudre ce problème lié aux phénomènes complexes qui interviennent pendant l'élution (variation des conditions opératoires), Kovats a proposé l'utilisation d'un indice de rétention (IK), en considérant que la montée de température du four est linéaire sur la plage de température étudiée et que cet indice est indépendant des conditions chromatographiques (Van Den Dool et Kratz, 1963). L'indice de rétention est une grandeur caractéristique de chaque composé et du type de colonne. Deux types de phases stationnaires sont généralement utilisés :

- Sur colonne "apolaire", les composés sont élués approximativement dans l'ordre de leur point d'ébullition.
- Dans le cas d'une colonne "polaire" les composés les plus "polaires" seront retenus plus facilement et donc auront un indice de rétention plus élevé.

Quel que soit le type de colonne, les constituants d'une même famille sont élués dans le même ordre. Les IK sont calculés par comparaison entre les temps de rétention ( $Tr$ ) du composé étudié et ceux d'une série d'alcane linéaires permettant un « étalonnage » du chromatogramme.

$$IK = 100n + (100 \times \frac{Tr[A] - Tr[C_n]}{Tr[C_{n+1}] - Tr[C_n]})$$

IK : indice de rétention.

TR (A) : temps de rétention du composé inconnu A.

TR (C<sub>n</sub>) : temps de rétention de l'hydrocarbure à n atomes de carbone.

TR (C<sub>n+1</sub>) : temps de rétention de l'hydrocarbure à n +1 atomes de carbones.

## 8- Chimie des huiles essentielles

Les huiles essentielles représentent un mélange de molécules chimiques très complexe non seulement par le nombre élevé de constituants présents mais aussi par la diversité considérable de leurs structures. Elle peut varier selon l'organe, l'origine géographique et botanique, les facteurs climatiques, la nature du sol, les pratiques culturales, le procédé et les conditions d'extraction, ainsi que leur conservation (Guignard, 2000).

Les HEs peuvent comporter plusieurs composants différents, parmi lesquels deux ou trois sont des composants majeurs, constituant de 20 à 70% du mélange comparativement aux autres qui se trouvent le plus souvent sous forme de traces. A titre d'exemple, le carvacrol et le thymol sont les composants majoritaires des huiles essentielles d'*Origanum compactum*, le linalol pour les huiles essentielles de *Coriandrum salivum*, le menthol et le menthone pour les huiles essentielles de *Mentha piperila* (Bakkali *et al.*, 2008). L'acide palmitique et l'acide laurique pour les huiles de *Genista ulicina* et *Genista vepres* (Lograda, 2010). Généralement ces composants majeurs déterminent les propriétés biologiques des huiles essentielles (Bakkali *et al.*, 2008).

L'étude de la composition chimique des huiles essentielles révèle qu'il s'agit de mélanges de diverses molécules qui appartiennent essentiellement à deux grands groupes: Les terpénoïdes (composés terpénique) et les phénylpropanoïdes (composés aromatiques) qui se caractérisent entre eux par l'origine biogénétique, et d'autres substrats, corps en faible proportion, entrent dans la constitution de certaines HEs (acides organiques, esters et autres) (Buchanan *et al.*, 2000).

### 8-1 Terpénoïdes

Il s'agit d'une famille de composés largement répandus dans le règne végétal, seuls les terpènes les plus volatils (dont la masse moléculaire n'est pas élevée), constituent les principaux composants des HEs. Ce sont des hydrocarbures, leur particularité structurale la plus importante est la présence dans leur squelette d'une unité isoprénique à 5 atomes de carbone à la formule brute  $(C_5H_8)_n$  reconnue par Wallach dès

1887 (Lamarti *et al.*, 1994). Les terpénoïdes résultent de la condensation de deux ou plusieurs unités isopréniques (Figure 4).

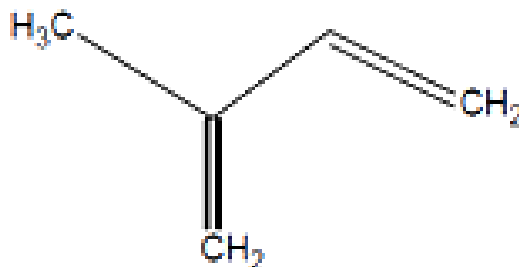


Figure 4 : Unité isoprène C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>

Les HEs contiennent particulièrement des monoterpènes, des sesquiterpènes et des diterpènes. Elles sont caractérisées par un point d'ébullition peu élevé ce qui leur confère le nom d'huiles volatiles (Kaloustian et Hadji-Minaglou, 2012). Les terpènes sont souvent responsables des odeurs caractéristiques des plantes (Finar, 1994). On y trouve en plus de terpènes, des esters, des lactones, des aldéhydes, des alcools, des acides, des cétones, des phénols, des oxydes et autres (Teisseire, 1991).

## 8-2 Phénylpropanoïdes (Composés aromatiques)

Les huiles essentielles renferment aussi des composés aromatiques dérivés du phénylpropane (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>), mais qui sont beaucoup moins fréquents que les terpènes et dont la biogenèse est totalement différente (Paris et Hurabielle, 1981). Souvent, ils sont des allyl, des propényl-phénols et parfois des aldéhydes (Bruneton, 1999). Ils sont généralement responsables des caractères organoleptiques des huiles essentielles, par exemple «l'eugénol» qui est responsable de l'odeur du clou du girofle, de la muscade (safrol, eugénol) et de la cannelle (cinnam-aldéhyde, eugénol, safrol) (Kunle *et al.*, 2003).

## 8-3 Composés d'origines diverses

Les composés d'origine variée, sont présents dans certaine huile essentielle en faibles concentrations, résultent de la transformation des molécules non volatiles. Il s'agit de composés issus de la dégradation d'acide gras ou de terpènes (Bruneton, 1999).

Entraînables lors de l'hydro-distillation, sont des hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée porteurs de différentes fonctions (Teisseire, 1991 ; Bruneton, 1999).

#### 8-4 Chémotypes ou variétés chimiques

Grâce aux techniques d'analyses chimiques très performantes des huiles essentielles mises à la disposition des chercheurs actuellement et qui permet une connaissance plus approfondie des constituants chimiques présentes dans les HEs, les scientifiques ont prouvé qu'au sein d'une même espèce de plante, la composition de l'huile essentielle peut présenter des profils chimiques ou races chimiques, c'est ce qu'on appelle «chémotypes». Il s'agit d'un polymorphisme chimique, une espèce peut être homogène au niveau de son caryotype et produire des huiles essentielles de compositions différentes (Jollois et Franchomme, 2001).

Un chémotype est une forme de classification chimique, biologique et botanique désignant la molécule majoritairement présente dans une huile essentielle. Cette classification dépend des facteurs liés directement aux conditions de vie spécifiques de la plante à savoir le pays, le climat, le sol, l'exposition des végétaux, les facteurs phytosociologiques et la période de récolte. Ces facteurs peuvent influencer la composition de l'huile essentielle, on parle d'une HUILE ESSENTIELLE CHÉMOTYPÉE "H.E.C.T" (Zhiri et Baudoux, 2005).

Les exemples de chémotype les plus marquants sont celle de *Thymus vulgaris* L. avec ses six chémotypes (geraniol, linalol,  $\alpha$ -terpineol, thujanol-4-terpineol-4, thymol et carvacrol), et d'*Ocimum gratissimum* L., avec cinq chémotypes (eugénol, méthyl-eugénol, linalol,  $\beta$ -caryophyllène et géraniol) (Granger et Passet, 1973 ; Garnéro, 1985).

En Algérie l'étude de *Rosmarinus officinalis* a montré l'existence de trois chémotypes (Lograda *et al*, 2013).

#### 9- Composition chimique de l'huile essentielle de *Capparis spinosa* L.

La composition chimique de l'huile essentielle de *Capparis spinosa* a fait l'objet de plusieurs études, qui ont montrées un amalgame de composés actifs dans ses diverses parties (Tableau 3).

Tableau 3 : Constituants majoritaires de *C. spinosa* à travers le monde.

| Constituants%                                        | 1     | 2   |      |      | 3         | 4    | 5    | 6    | 7    |      | 8    |     | 9     | 10             |
|------------------------------------------------------|-------|-----|------|------|-----------|------|------|------|------|------|------|-----|-------|----------------|
|                                                      | FE    | FE  | FR   | RA   | FE et Bor | Bor  | FE   | Bor  | SFE  | UAE  | FE   | FR  | PR    | Extrait des FR |
| $\alpha$ -Pinene                                     | 5,19  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0,14 | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| $\beta$ -Pinene                                      | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0,5  | 0    | 0,16 | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| P-Cymene                                             | 12,89 | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0,1  | 0    | 0,92 | 0    | 0,1  | 0   | 2,93  | 0              |
| 1,3,5-Cycloheptatriene                               | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 1,59           |
| Methyl isothiocyanate                                | 0     | 0   | 41,6 | 53,5 | 92,06     | 0    | 12   | 0    | 0    | 0    | 26,5 | 1,1 | 24,66 | 0              |
| Isopropyl isothiocyanate                             | 0     | 11  | 52,2 | 31,4 | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 1,4  | 0   | 12,44 | 0              |
| Hexenal                                              | 0     | 10  | 0    | 0    | 0         | 1,41 | 8,23 | 1,02 | 0    | 0    | 2,08 | 0   | 0     | 0              |
| (Z) Hexan-3-en-1-ol                                  | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 2,1  | 0   | 0     | 0              |
| 2,4-Dimethyl-1-heptene                               | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 2,45 | 0    | 0    | 1,7  | 0   | 0     | 0              |
| Heptenal                                             | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0,21 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| hexyl format                                         | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,9  | 0   | 0     | 0              |
| $\alpha$ -copaene                                    | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 4,57  | 0              |
| set-Butyl isothiocyanate                             | 0     | 0   | 2,2  | 0,6  | 0,25      | 0    | 6,5  | 0    | 0    | 0    | 0,7  | 0   | 3,2   | 0              |
| Tricyclène                                           | 0,27  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Octanoic Acid                                        | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 1,16 | 16   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| $\alpha$ -Terpinolene                                | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 2,35 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Thujène                                              | 0,63  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 1,81  | 0              |
| Octanol n                                            | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,2  | 0   | 0     | 0              |
| Butyl isothiocyanate                                 | 0     | 6,3 | 0    | 0    | 0,38      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,2  | 0   | 0     | 0              |
| Dimethyltrisulfide                                   | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,2  | 0   | 0     | 0              |
| Benzeneacetaldehyde                                  | 0     | 0   | 0    | 0    | 0,23      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Benzeneacetonitrile                                  | 0     | 0   | 0    | 0    | 0,4       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Ionone                                               | 0     | 0   | 0    | 0    | 0,5       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,9  | 0   | 0     | 0              |
| Lauric acid                                          | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 1,8 | 0     | 0              |
| Camphene                                             | 5,43  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Sabinene                                             | 0,58  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Myrcene                                              | 0,3   | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0,3  | 0,34 | 0    | 0   | 0     | 0              |
| $\alpha$ -Terpinene                                  | 0,46  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0,1  | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Nonanoic acid                                        | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 6,76 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| 13-Tetradec-11                                       | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 3,29 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl- | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0,15 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0,91  | 0              |
| Dodecanoic acid                                      | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 2,3  | 0    | 0    | 0    | 0,5  | 0    | 0   | 0     | 0              |
| $\delta$ -Terpinène                                  | 3,31  | 4,7 | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0,72 | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Cis- Hydrate sabinène                                | 0,12  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |
| Linalool                                             | 4,59  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,3 | 0     | 0              |
| -Muurolene                                           | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 2,6   | 0              |
| Nonanal                                              | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,1  | 0   | 0,016 | 0              |
| N heptylidene-methanamide                            | 0     | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,9  | 0   | 0     | 0              |
| Campher                                              | 0,58  | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0,1 | 1,66  | 0              |
| Bornéol                                              | 20,88 | 0   | 0    | 0    | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 0     | 0              |

|                                             |           |     |   |   |      |           |      |           |      |       |     |     |      |       |
|---------------------------------------------|-----------|-----|---|---|------|-----------|------|-----------|------|-------|-----|-----|------|-------|
| Terpinen-4-ol                               | 1,28      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| $\alpha$ - Terpineol                        | 6,63      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| n-Dodecane                                  | 0         | 1,8 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0,68      | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Tridecane                                   | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0,43      | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Iso-Dihydrocarveol                          | 0,16      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Thymol methyl ether                         | 0,14      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Carvone                                     | 0         | 2,3 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0,6  | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Bornyl acetate                              | 0,4       | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Thymol                                      | 0,29      | 26  | 0 | 0 | 0    | 0         | 17   | 0         | 0,59 | 0     | 0,2 | 0,2 | 0    | 0     |
| Carvacrol                                   | 28,8<br>2 | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0,1 | 0    | 0     |
| n-Tetradecane                               | 0         | 4,3 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 1         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 1,14  |
| Pentadecane                                 | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 1,07      | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 2,38  |
| Caryophyllène E                             | 3,3       | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 2,91 | 0     |
| Spirolepechinène                            | 0,1       | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Geranyl acetone                             | 0         | 3,5 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| $\delta$ - Cadinene                         | 0,19      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 4,26 | 0     |
| Carotol                                     | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 1,2 | 0    | 0     |
| Caryophyllene oxide                         | 1,45      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0,12 | 0     | 0,1 | 0,6 | 0    | 0     |
| n-Hexadecane                                | 0         | 5,5 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 1,19      | 0,23 | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Heptadecane                                 | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0,65      | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Dill apiole                                 | 0         | 2,4 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Tetradecanal                                | 0         | 0   | 0 | 0 | 0,6  | 0         | 0    | 0         | 0    | 0,3   | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Tetradecanoic acid                          | 0         | 0   | 0 | 0 | 1,55 | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0,93  |
| 2-Hexadecen-1-ol, 3, 7, 11,15-tetramethyl   | 0         | 0   | 0 | 0 | 4,43 | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| 2-Pentadecanone, 6, 10,14-trimethyl-        | 0         | 0   | 0 | 0 | 0,8  | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Caryophylli-4,8-dièn-5-ol                   | 0,11      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Hinesol                                     | 0,21      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Pogostol                                    | 0,11      | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Palmitic acid, methyl ester                 | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0,23  | 0   | 0   | 0    | 3,83  |
| Palmitic acid                               | 0         | 4,7 | 0 | 0 | 0    | 57,8<br>2 | 2,45 | 14,2<br>2 | 12,5 | 1,47  | 0   | 0,2 | 0    | 26,25 |
| 11, 14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 1,68  |
| Oleic acidmethyl ester                      | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 1,17 | 0         | 21,5 | 18,46 | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Oleic acid                                  | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0,56 | 0         | 3,64 | 9,1   | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Linoleic acid                               | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 33,8 | 35,58 | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Linoleic acid methyl ester                  | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 14,1 | 10,45 | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Cis vaccenic acid methyl ester              | 0         | 3,5 | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| n-Eicosane                                  | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 1,35      | 0    | 0     | 0   | 0   | 1,3  | 2,39  |
| Tricosane                                   | 0         | 0   | 0 | 0 | 1,75 | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| 3-Hexenyl benzoate                          | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 1,6       | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Phytol                                      | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 20,4<br>2 | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Docosane                                    | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 3,25      | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Pentacosane                                 | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 9,09      | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Heptacosane                                 | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 16,7<br>2 | 0    | 0     | 0   | 0   | 0,75 | 1,31  |
| Hentriacontane                              | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0         | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 1,46  |
| Nonacosane                                  | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 0,82      | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Pentatriacontane                            | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 2,75      | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |
| Hexatriacontane                             | 0         | 0   | 0 | 0 | 0    | 7,27      | 0    | 0         | 0    | 0     | 0   | 0   | 0    | 0     |



|                                                                                                                                                          |   |   |   |   |   |   |   |      |     |      |     |     |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|------|-----|------|-----|-----|------|------|
| Tetratriacontane                                                                                                                                         | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,55 | 0   | 0    | 0   | 0   | 0,55 | 0    |
| Octadecanoic acid                                                                                                                                        | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 2,2 | 1,36 | 0   | 0   | 0    | 4,63 |
| 9, 12,15-Octadecatienoic acid, (Z, Z, Z)-                                                                                                                | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0    | 7,61 |
| 9-Octadecenamide, (Z)                                                                                                                                    | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0    | 2,86 |
| Diocetyl pethalate                                                                                                                                       | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 3,67 | 0   | 0   | 0    | 0    |
| ethyl linoleate                                                                                                                                          | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 1,1 | 0    | 0    |
| Octadecanemethylcyclononasiloxane                                                                                                                        | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 4,5 | 0   | 0    | 0    |
| Tetracosamethylcyclododecasiloxane                                                                                                                       | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 4,4 | 0   | 0    | 0    |
| Humulene                                                                                                                                                 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 4,24 | 0    |
| 3-Cyclohexen-1-one                                                                                                                                       | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 1,21 | 0    |
| 3-Methyl-4-isopropylphenol                                                                                                                               | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 3,98 | 0    |
| Spathulenol                                                                                                                                              | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 1,47 | 0    |
| Murolol                                                                                                                                                  | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 2,42 | 0    |
| 6,10-Dimethyl-2-undecanone                                                                                                                               | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 6,5  | 0    |
| Isobutyl 2-methylpent-3-yl ester                                                                                                                         | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 1,07 | 0    |
| Phenanthrene                                                                                                                                             | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 1,02 | 0    |
| Dibutyl phthalate                                                                                                                                        | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0,46 | 0    |
| $\beta$ -Sitosterol                                                                                                                                      | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0    | 28,7 |
| FE : feuilles, FR : fleurs, Bor: Bourgeons , PR: partie aérienne, RA : racines, SFE: supercritical fluid extraction, UAE: ultrasonic-assisted extraction |   |   |   |   |   |   |   |      |     |      |     |     |      |      |

1-Maroc (Fadili *et al.*, 2017), 2- Iran (Afshapour *et al.*,1998), 3- Croatie (Kulisic-bilusic *et al.*, 2010), 4- Inde, 4- (Manikandaselvi et Brindha, 2014), 5- Syrie (El-Naser, 2016), 6-Italie (Mollica *et al.*, 2018), 7- Iran (Ara *et al.*, 2014), 8- Turquie (Ozcan *et Chalchat.*, 2007), 9-Egypte (Bakr et El Bishbishy, 2016), 10- Tunisie (Rajhi *et al.*, 2019).

La première enquête sur le profil aromatique de *Capparis spinosa* d'Italie, a permis aux auteurs d'identifier environ 145 composés volatils parmi eux, les aldéhydes (22.2%) et les esters (21%) qui représentent les classes chimiques les plus abondantes dans la plante. Cinq sesquiterpènes et dix monoterpènes ont été identifiés, ainsi que des composés soufrés avec un pourcentage de (8,42%) (Roméo *et al.*, 2007).

L'analyse de *C. spinosa* de Turquie, a montré la présence de l'isothiocyanate de méthyle avec un pourcentage de 26.5% dans les jeunes pousses alors que dans les boutons floraux était de 49.6% (Ozcan et Chalchat, 2007).

Les feuilles du câprier renferment principalement les isothiocyanates, les alcanes, les terpenoïdes, les phenyl propanoïdes, les aldéhydes, et les acides gras (Satyanarayana *et al.*, 2008). Les principaux composants de cette huile sont le thymol, l'isothiocyanate d'isopropyle, le 2-hexenal et l'isothiocyanate butylate. Les composés volatils des fruits mûrs et des racines de la plante sont représentés principalement par le méthyle isothiocyanate, l'isopropyle isothiocyanate et le sec-butyl isothiocyanate (Satyanarayana *et al.*, 2008).

L'analyse de l'huile essentielle des feuilles, des boutons et des fleurs, récoltés en Croatie, montre la présence de l'isothiocyanate de méthyle comme composant principal avec un pourcentage de (92,06%) (Kulisic-bilusic *et al.*, 2010).

Muhaidat *et al.*, (2013) ont identifiés 29 composants dans l'huile essentielle de la partie aérienne de *C. spinosa*, avec l'isothiocyanate d'isopropyle, le méthyle isothiocyanate, isothiocyanate de butyle, le 3-p-menthène, le 2-butényle isothiocyanate et le 3-méthylthio-1-hexanol comme composants majoritaires.

Les HEs de *Capparis spinosa* d'Égypte, ont été analysés par GC–MS, montrent que les principaux constituants sont l'isothiocyanate de méthyle, l'isothiocyanate d'isopropyle et le 6,10-diméthyl-2-undécanone (Bakr et El Bishbishy, 2016).

L'hydro-distillation des feuilles de *C. spinosa* de Syrie a donné une huile essentielle avec un rendement de 0.052%, avec comme constituants majeurs le thymol, l'acide octanoïque, l'isothiocyanate de méthyle et le 2-hexenal (El-Naser, 2016).

Fadili *et al.*, (2017) ont identifié quarante constituants de l'huile essentielle des feuilles de *C. spinosa* du Maroc, en remarquant que la fraction des monoterpènes oxygénés constitue le groupe le plus abondant suivi de la fraction des monoterpènes

hydrogénés. Les composés majoritaires sont le carvacrol, le bornéol, le p-cymène, l' $\alpha$ -pinène et le linalol.

En Italie Mollica *et al.*, (2018) ont analysé l'huile des bourgeons, et Ils ont trouvé que le docosane est le composant majoritaire avec un pourcentage de (20.42%) suivit par le nonacosane, l'acide palmitique et l'heptacosane.

## **10- Activités biologiques des huiles essentielles**

Dans un premier temps l'utilisation des huiles essentielles se basaient sur des pratiques traditionnelles de manière empirique mais de nos jours, leur emploi se fait sur des bases scientifiques et rationnelles.

Une huile essentielle peut contenir plusieurs molécules biochimiques différentes. Cette diversité moléculaire des métabolites, leur confère des rôles et propriétés biologiques variés. Ce qui explique la polyvalence d'action des huiles essentielles (Mayer, 2012). De nombreuses études ont démontré que l'activité biologique d'une huile essentielle est en relation avec la composition chimique, surtout avec les groupes fonctionnels des composés majoritaires et même avec les effets synergiques entre les composants (Lahlou, 2004 ; Pibiri, 2006).

En phytothérapie les huiles essentielles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne (Pellecuer *et al.*, 1980). Certaines huiles essentielles présentent des activités anti-tumorales et sont utilisées dans le traitement préventif de certains types de cancers (Sivropoulou *et al.*, 1996). Dans les domaines phytosanitaires et agroalimentaires, les huiles essentielles ou leurs composés actifs pourraient également être employés comme agents de protection contre les microorganismes, les champignons et le processus d'oxydation des aliments (Daferera *et al.*, 2003 ; El Kalamouni, 2010).

### **10-1 Activité antimicrobienne des huiles essentielles**

La première mise en évidence de l'action des huiles essentielles contre les bactéries a été réalisée en 1881 par Delacroix (Boyle, 1995). Depuis, de nombreuses huiles ont été définies comme antibactériennes (Burt, 2004). Les chercheurs ont mis en évidence la puissante activité antiseptique des huiles essentielles qui agissant aussi bien

sur les bactéries, les champignons pathogènes et les virus (Safaei-Ghomi et Abbasi Ahd, 2010).

Le spectre d'utilisation des HEs est très large, parce que elles agissent contre plusieurs bactéries, y compris celles qui développement des résistances aux antibiotiques (Tohidpour *et al.*, 2010).

En outre l'activité antimicrobienne varie d'une huile essentielle à l'autre et d'une souche bactérienne à l'autre. Parce que le mode d'action des HEs dépend en premier lieu des caractéristiques des composants actifs (alcools, phénols, composés terpéniques et cétoniques) et de leurs effets synergiques (Zhiri, 2006), et cela dépend aussi de leur propriété hydrophobe qui leur permet de pénétrer dans la double couche phospholipidique de la membrane de la cellule bactérienne (Cox *et al.*, 2000 ; Carson *et al.*, 2002). Les HEs peuvent aussi inhiber la synthèse de l'ADN, de l'ARN, des protéines et des polysaccharides (Cox *et al.*, 1991). Il faut aussi signaler que les huiles essentielles agissent aussi bien sur les bactéries à Gram positif que les bactéries à Gram négatif. Toutefois, les bactéries à Gram négatif paraissent moins sensibles à leur action et ceci est directement lié à la nature de leur paroi cellulaire (Burt, 2004). Ainsi, la membrane extérieure des Gram à négatif est plus riche en lipo-polysaccharides et en protéines que ceux Gram négatif qui la rend plus hydrophile, ce qui empêche les terpènes hydrophobes d'y adhérer. Le mode d'action des huiles essentielles dépend du type de microorganismes (Sikkema *et al.*, 1995).

L'activité antibactérienne des huiles essentielles est plus étudiée à nos jours. On distingue deux sortes d'effets des huiles essentielles sur ces microorganismes (Lakhdar *et al.*, 2012).

- Effet bactéricide (bactéricidie) : exerçant une activité mortelle.
- Effet bactériostatique (bactériostase) : entraînant une inhibition de la croissance et la multiplication des bactéries sans les tuer.

## **10-2 Activité antioxydante des huiles essentielles**

### **10-2-1 Le stress oxydant**

Le stress oxydatif est caractérisé par un déséquilibre de la balance entre la production des espèces radicalaires (les espèces oxydantes) et les capacités de défense antioxydante (les systèmes de défense) de l'organisme (Beaudeau et Durand, 2011). Les

radicaux libres sont produits en permanence dans les circonstances quotidiennes normales, mais en faible quantité afin de servir d'intermédiaires de processus physiologiques tels que le fonctionnement de certaines enzymes, la défense immunitaire contre les agents pathogènes, la différenciation cellulaire, le fonctionnement de certains neurones et notamment ceux de la mémoire, la fécondation de l'ovule ou encore, la régulation des gènes, phénomène appelé contrôle redox des gènes (Favier, 2003). La production physiologique des radicaux libres est parfaitement maîtrisée par des systèmes de défense antioxydants, d'ailleurs adaptatifs par rapport au niveau de radicaux présents. Cependant, dans des conditions pathologiques ou provoquées par des facteurs exogènes, une production excessive de ces composés est possible (Valko *et al.*, 2007). Par conséquent, les systèmes de défense sont surmenés et ne suffisent plus à neutraliser cet excès de production c'est ce que l'on appelle le stress oxydatif. Celui-ci peut favoriser la survenue de pathologies (cancers, maladies cardiovasculaires, maladies dégénératives) ainsi qu'un vieillissement prématuré (Goudable et Favier, 1997 ; Belaïch et Boujraf, 2016). Et l'une des principales fonctions déclenchées par le stress oxydatif est la mort cellulaire programmée ou apoptose.

### 10-2-2 Les antioxydants

Un antioxydant est toute molécule endogène ou exogène présente en faible concentration qui est capable de prévenir, de retarder et de réduire l'ampleur de la destruction oxydante des biomolécules (Halliwell, 1994 ; Berger, 2006).

Les antioxydants peuvent être des enzymes comme le super-oxyde dismutase, la catalase et la glutathion peroxydase (Lehucher-Michel *et al.*, 2001), ou de simples molécules telles que le glutathion, l'acide urique, la bilirubine, les hormones sexuelles (œstrogènes), la mélanine, la mélatonine et l'acide lipoïque (Favier, 2003; Beaudeux et Durand, 2011). Certains antioxydants sont produits par l'organisme, ce sont les antioxydants endogènes, et d'autres exogènes proviennent de l'alimentation comme les vitamines E (tocophérol), C (acide ascorbique), Q (ubiquinone), le zinc, Le sélénium et les caroténoïdes (Goudable et Favier, 1997 ; Anderson *et al.*, 2001). Les huiles essentielles, les alcaloïdes, les polyphénols, les phyrates et les flavonoïdes sont aussi des composés antioxydants (Bruneton, 1999 ; Koechlin-Ramonatxo, 2006 ; Charles, 2012).

Il existe aussi de nombreux antioxydants synthétiques dont les squelettes sont souvent dérivés des antioxydants naturels (Figure 5). Parmi les molécules les plus couramment utilisées :

- Le BHT (2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol) est un antioxydant et il est utilisé comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire (Yehye *et al.*, 2015).

- Le Trolox (acide-6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthylchromane-2-carboxylique) qui est un analogue de la vitamine E. Il possède un fort potentiel antioxydant et sert souvent d'antioxydant de référence lors des tests biologiques (Vacaressse *et al.*, 2001).

- Le BHA est également utilisé dans ce domaine et possède deux isomères : le 3-tert-butyl-4-méthoxyphénol (I) et le 2-tert-butyl-4-méthoxyphénol (II). L'isomère II a une activité antioxydante plus élevée que l'isomère I (Yehye *et al.*, 2015).

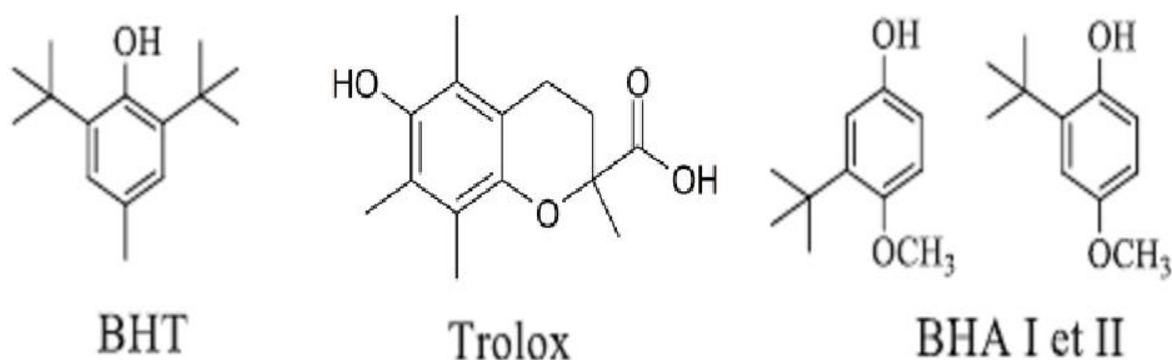


Figure 5 : Structures chimiques du BHT, Trolox, BHA I et II.

### 10-2-3 Les huiles essentielles comme antioxydants

Les plantes les plus étudiées et utilisées comme antioxydante sont les épices et les herbes aromatiques. Les huiles essentielles de la cannelle, muscade, clou de girofle, basilic, persil, origan et thym possèdent des composés antioxydants (Edris, 2007). Ce sont principalement les composés phénoliques, à savoir, le thymol et le carvacrol qui sont les plus actifs (Richard et Peyron, 1992). Leur activité est à mettre en relation avec leur structure phénolique car les composés de ce type ont des propriétés oxydo-réductrices et jouent ainsi un rôle important en neutralisant les radicaux libres et en décomposant les peroxydes (Braga *et al.*, 2006). L'activité antioxydante des huiles est

également attribuée à certains alcools, éthers, cétones et aldéhydes monoterpéniques : le linalool, le 1,8-cinéole, le géraniol, le néral, le citronellal, l'isomenthone, la menthone mais aussi quelques monoterpènes :  $\gamma$ -terpinène et l' $\alpha$ -terpinolène (Edris, 2007). Les huiles essentielles ayant une importante capacité de piégeage des radicaux libres peuvent jouer un rôle important dans la prévention de certaines maladies, comme le dysfonctionnement du cerveau, le cancer, les maladies cardiaques et le déclin du système immunitaire. Ces maladies peuvent en effet résulter des dommages cellulaires causés par les radicaux libres (Aruoma, 1998 ; Kamatou et Viljoen, 2010).

#### **10-2-4 Méthodes d'évaluation des propriétés antioxydantes *in vitro***

Les antioxydants présentent une grande diversité moléculaire agissant contre les processus d'oxydation de différentes manières. Ainsi, afin de mesurer l'activité antioxydante d'une molécule, de substances ou d'extraits naturels, il existe plusieurs techniques. Etant donné la multitude de mécanismes d'oxydation et leur complexité, ces méthodes sont très difficiles à standardiser et il n'existe pas de test idéal. Afin d'avoir une indication précise du potentiel antioxydant d'un échantillon on peut coupler plusieurs tests (Ali *et al.*, 2008 ; Scherer et Godoy, 2009).

Les méthodes qui sont basées sur l'utilisation de radicaux libres les plus utilisées sont (TEAC : capacité antioxydante en équivalent Trolox, DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, ORAC : capacité d'absorption des radicaux oxygénés, TRAP : pouvoir antioxydant total, FRAP : capacité de réduction des ions ferriques en ion ferreux.) (López-Alarcón et Denicola, 2013).

Les techniques utilisées pour évaluer l'activité antioxydante des huiles essentielles sont peu nombreuses et font intervenir en général la coloration ou la décoloration d'un réactif spécifique en présence d'agent antioxydant (HE). Selon la bibliographie les méthodes les plus utilisées sont celles de la réduction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH), l'inhibition de la peroxydation de l'acide linoléique et blanchissement du  $\beta$ -carotène dans l'acide linoléique (Hussain *et al.*, 2008 ; Nikhat *et al.*, 2009).

### 10-2-5 Piégeage du radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)

Le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl est un radical libre, stable de couleur violette sa stabilité est due au fait qu'il possède un électron non apparié sur un atome du pont d'azote. En présence d'agents antioxydants qui sont des donneurs d'hydrogène (AH), le composé est réduit en une forme non radicalaire DPPH-H (Figure 6). Cette réduction se traduit par un changement de la couleur violette de la solution éthanoïque ou méthanolique de DPPH vers une coloration jaunâtre (Cotelle *et al.*, 1996 ; Trouillas *et al.*, 2003 ; Molyneux, 2004). On mesure à l'aide d'un spectromètre UV à 517 nm, la diminution de coloration de la solution qui est proportionnelle à la quantité d'antioxydant. L'activité antioxydante de l'huile essentielle est comparée à celle d'un antioxydant de référence en termes d'équivalence ou en termes d'inhibition.

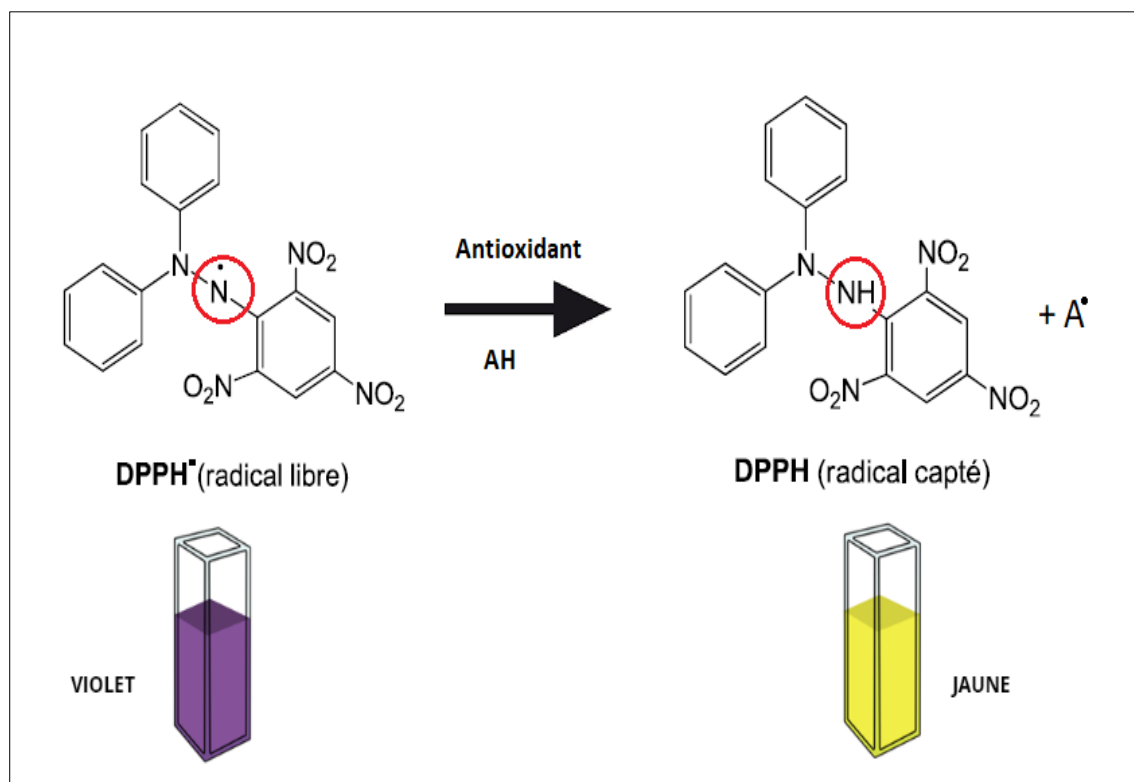


Figure 6 : Mécanisme de réduction du radical libre DPPH par un antioxydant.

### 10-2-6 Activité antioxydante par chromatographie sur couche mince de haute performance HPTLC

Les méthodes d'évaluation du caractère antioxydant sont nombreuses et peuvent être qualitatives ou quantitatives. Les méthodes qualitatives, utilisées pour repérer l'activité antioxydante des composés, sont relativement peu nombreuses et font



intervenir en général, la coloration ou la décoloration d'un réactif spécifique en présence d'agents antioxydants. Une des méthodes les plus utilisées pour la détection d'antioxydants est la chromatographie sur couche mince (CCM) (Tepe *et al.*, 2005).

Aujourd'hui, la méthode s'est perfectionnée et on parle de chromatographie sur couche mince de haute performance (HPTLC). Son automatisation la rend très rapide, répétable et reproductible. Elle permet maintenant des études tant qualitatives que quantitatives.

Le principe de la chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC dans la terminologie anglo-saxonne) et de la HPTLC (High Performance Thin Layer Chromatography = chromatographie sur couche mince de haute performance) est comme pour toutes les méthodes de chromatographie, un procédé de partage multi-étapes. Ce procédé nécessite un adsorbant (la phase stationnaire), un solvant ou un mélange de solvants (la phase mobile, généralement appelée éluant en chromatographie sur couche mince) et le mélange à séparer. L'adsorbant est déposé en une mince couche sur un support approprié (plaque de verre, feuille de polyester ou d'aluminium). L'élution par la phase mobile permet de séparer les constituants du mélange. Bien que le principe de la chromatographie sur couche mince soit connu depuis plus d'un siècle, son essor en tant que méthode analytique a été pris il y a seulement 35 ans, grâce notamment aux travaux d'Egon Stahl (Bronze et Boas, 1998).

L'évaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles par la méthode HPTLC, se révèle positive par l'apparition de taches blanches sur la plaque CCM pulvérisées par le DPPH.

### **11- Les activités biologiques de *Capparis spinosa* L.**

Les analyses du matériel végétal de *C. spinosa* par plusieurs chercheurs (Tableau 4) ont permis d'identifier certaines propriétés pharmacologiques de grand intérêt.

La plupart des organes de cette plante ont été utilisés comme remèdes populaires pour différentes maladies (Tlili *et al.*, 2017). Un certain nombre d'extraits de câpres ont une activité anti-hépatotoxique, anti-carcinogène, antidiabétiques, antihistaminique, antiallergique anti-inflammatoire, antioxydante et antibactérienne (Panico *et al.*, 2005 ; Trombetta *et al.*, 2005 ; Satyanarayana *et al.*, 2008 ; Tlili *et al.*, 2011).

Tableau 4 : Activités biologiques de *Capparis spinosa* L.

| Parties étudiées                            | Activité biologique                                                             | Références                                                                                                                   |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Extraits aqueux de <i>C. spinosa</i>        | Antimycotique, antihyperglycémique, des effets Anti-obésité, antihépatotoxique. | Ali-Shtayeh et Abu Ghdeib, 1999 ; Eddouks <i>et al.</i> , 2004; Lemhadri <i>et al.</i> , 2007 ; Behnaz <i>et al.</i> , 2012. |
| Extrait aqueux de boutons floraux           | Activité cytotoxique                                                            | Sultan et Celik, 2009                                                                                                        |
| Extraits éthanolique de fruits              | Antihyperglycémiant et Hypolipidémiques                                         | Huseini <i>et al.</i> , 2013                                                                                                 |
| Extraits méthanolique de la partie aérienne | Antihépatotoxique                                                               | Gadgoli et Mishra, 1999.                                                                                                     |
| Extraits lyophilisés de boutons floraux     | Anti-inflammatoires                                                             | Panico <i>et al.</i> , 2005.                                                                                                 |
| Extraits fruits et les tiges des feuilles   | Anti-inflammatoires et Analgésiques                                             | Zhou <i>et al.</i> , 2010; Liu <i>et al.</i> , 2014.                                                                         |
| Extraits aqueux et éthanolique de fruits    | Antiarthritique                                                                 | Feng <i>et al.</i> , 2011.                                                                                                   |
| Extrait méthanolique de bourgeons           | Antioxydante, antiallergique, antihistaminique et antivirale                    | Germano <i>et al.</i> , 2002 ; Trombetta <i>et al.</i> , 2005; Arena <i>et al.</i> , 2007.                                   |
| Extrait alcoolique de fruit                 | Antihelminthique                                                                | Mali <i>et al.</i> , 2005.                                                                                                   |
| Extrait d'écorce de racine                  | activité hépatoprotectrice                                                      | Aghel <i>et al.</i> , 2007.                                                                                                  |

## 12- Activités antibactérienne de l'huile essentielle de *Capparis spinosa*

Plusieurs études ont montré que *C. spinosa* est douée d'activités biologiques. La décoction de racines de *Capparis spinosa*, est largement utilisée dans la médecine traditionnelle du sud de l'Italie. Elle a été préparée et soumise à des tests d'activité antibactérienne, qui ont montré une activité antibactérienne intéressante vis-à-vis *Deinococcus radiophilus*, alors que les tests effectués sur *Escherichia coli* n'ont montré aucune activité (Boga *et al.*, 2011).

Des extraits des bourgeons, fleurs et fruits immatures du *C. spinosa* d'Algérie ont une activité antibactérienne contre *S. aureus*, alors que *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* sont résistantes (Meddour *et al.*, 2013).

Les extraits à (l'acétone, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éther de pétrole, méthanol et l'eau bouillante) des feuilles de *C. spinosa* d'Égypte montrent des activités significatives contre les souches bactériennes testées, les souches *Klebsiella pneumonia* et *Enterococcus faecalis* étaient les souches les plus sensibles aux extraits (Sherif *et al.*, 2013). Les extraits méthanoliques, aqueux et butanoliques de *C. spinosa* jordanien ont montré une activité antibactérienne contre *Staphylococcus epidermis*, tandis que les extraits d'éther de pétrole et d'hexane ont présenté une activité antibactérienne contre *Streptococcus faecalis* (Muhaidat *et al.*, 2013).

Des extraits aqueux, éthanoliques, d'acétate d'éthyle et méthanoliques des racines et des fruits de *C. spinosa* de l'Iran et Pakistan présentaient une activité antimicrobienne élevée contre un large éventail de microorganismes que celui d'extraits aqueux des fruits (Mahboubi et Mahboubi, 2014 ; Gull *et al.*, 2015).

Les résultats de l'activité antibactérienne des extraits acétonique et méthanolique de *C. spinosa* du Maroc testés contre des souches pathogènes *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, a révélé l'inefficacité de divers extraits (Tagnaout *et al.*, 2016).

Orooba, (2012) ; Al-Bayati et Al-Jarjry, (2007) ont montré que les extraits éthanolique et chloroformique des parties aériennes du *Câprier* d'Irak n'ont aucune activité antibactérienne, alors que les extraits des racines présentent des propriétés antibactériennes élevées, en précisant que les bactéries Gram+ étaient plus sensibles aux extraits que les bactéries Gram-. Alors que d'après AL-Azawi *et al.*, (2018) l'extrait méthanolique des feuilles avait une activité élevée contre les bactéries testées, en particulier *S. aureus* avec la zone d'inhibition la plus élevée (21 mm), ainsi que 18 mm et 17 mm pour *K. pneumonia* et *E. coli*, respectivement.

### 13- Activités antioxydante de *Capparis spinosa* L.

Différentes parties de *C. spinosa* ont été étudiées pour leur activité antioxydante. Une grande activité antioxydante et antiradicalaire a également été démontrée dans les extraits méthanoliques de baies fraîche de *C. spinosa* d'Italie même une application locale de cet extrait protège la peau contre les érythèmes provoqués par les rayons UV (Bonina *et al.*, 2002).

L'huile essentielle de *C. spinosa* de Croatie obtenue à partir de feuilles de câpres par hydrodistillation et caractérisée par l'isothiocyanate de méthyle comme composé majoritaire n'a pas montré d'activité significative de piégeage radicalaire par la méthode DPPH, tandis qu'elle a montré une activité antioxydante par la méthode de blanchiment au  $\beta$ -carotène (Kulisic-bilusic *et al.*, 2010).

L'extrait méthanolique de bourgeons de câprier d'Algérie montre une activité remarquable de piégeage des radicaux contre les radicaux DPPH avec une valeur de IC<sub>50</sub> de 53,53  $\mu\text{g} / \text{mL}$ . Cette activité est supérieure à celle de contrôle positif (BHT). Par contre, son activité chélatante sur les ions ferreux est modérée, avec une IC<sub>50</sub> de 190  $\mu\text{g} / \text{mL}$  (Bouriche *et al.*, 2011).

Les extraits méthanoliques de graines de *C. spinosa* récolté en Tunisie ; ont été analysés pour déterminer leur pouvoir antioxydant par les méthodes DPPH et ABTS. Les résultats montrent des valeurs de IC<sub>50</sub> (respectivement 3,5 et 2,6  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ) inférieures à celles de contrôles positifs tels que BHT et Trolox (17,3 et 3,5  $\mu\text{g} / \text{mL}$ , respectivement). D'après les résultats ci-dessus, les graines de câpres semblent être une bonne source de composés antioxydants (Tlili *et al.*, 2015).

L'extrait méthanolique des fruits de *C. spinosa* de Bahrayn a été évalué pour sa capacité antioxydante à l'aide de plusieurs méthodes DPPH, FRAP, ABTS. Les résultats ont révélé une capacité antioxydante et antiradicalaire supérieure dans la graine par rapport au fruit (Allaith, 2016).

L'activité antioxydante, déterminée par le test DPPH, a montré que les extraits aqueux et méthanoliques de *C. spinosa* du Maroc obtenus par Soxhlet et macération exprimaient des pouvoirs antioxydants approximatifs avec une IC<sub>50</sub> de  $0,73 \pm 0,01$  et  $0,84 \pm 0,01 \text{ mg} / \text{ml}$ , respectivement (Tagnaout *et al.*, 2016). Alors que l'extrait de l'acétate d'éthyle des fruits et des feuilles du *C. spinosa* présentent des activités

antioxydante importantes, avec des IC<sub>50</sub> de 6,18±0,70 mg/ml et 11,57±0,50 mg/ml respectivement. L'acide ascorbique, pris comme antioxydant de référence a montré une capacité plus puissante que le radical libre DPPH avec une valeur de IC<sub>50</sub> 52,5±1,5µg/ml (Fadili *et al.*, 2017).

Une grande activité antioxydante a également été démontrée dans plusieurs extraits de baies fraîches de câpres du Chine (Yu *et al.*, 2017).

# CHAPITRE II

## MATERIEL ET METHODES

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

## 1-Matériau végétal

Deux campagnes de récolte des échantillons du *Capparis spinosa* L. en Juillet-Aout (2016 et 2017) ont été réalisées de plusieurs stations de l'est Algérien (Figure 7). Au total, vingt populations ont été échantillonnées (Tableau 5), selon la présence et l'accessibilité à cette espèce.

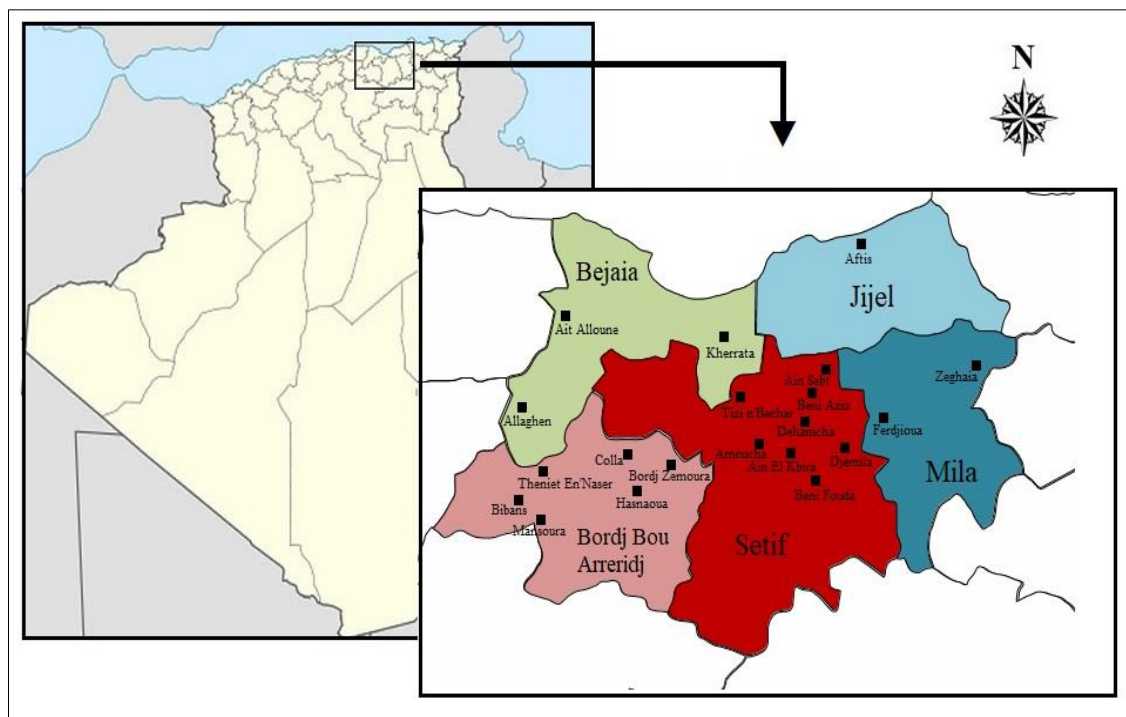


Figure 7 : Zones d'échantillonnage des populations de *Capparis spinosa* L.

La détermination des espèces a été réalisée sur des échantillons possédant les parties aériennes végétatives et reproductives, l'identification de l'espèce a été faite selon les clés de déterminations de la flore de Quézel et Santa (1962-1963). Des échantillons témoins, sont conservés au laboratoire de valorisation des ressources biologiques naturelles.

Les parties aériennes de la plante (tiges, feuilles, boutons floraux, fleurs et fruits) ont été récoltées pour extraire les huiles essentielles. Les échantillons sont débarrassés des impuretés, puis coupés en petits morceaux et séchés dans un endroit sec à température ambiante et à l'abri des rayons solaires.

Tableau 5 : Localisation des stations d'échantillonnage de *C. spinosa*.

| Wilayas            | Localités        | Coordonnées géographiques   | Altitude (m) |
|--------------------|------------------|-----------------------------|--------------|
| Sétif              | Beni Fouda       | 36° 17' 10" N, 5° 36' 26" E | 845          |
|                    | Djemila          | 36° 19' 14" N, 5° 44' 12" E | 936          |
|                    | Ain El kebira    | 36° 21' 53" N, 5° 30' 07" E | 922          |
|                    | Dehamcha         | 36° 22' 56" N, 5° 35' 43" E | 878          |
|                    | Amoucha          | 36° 23' 17" N, 5° 24' 39" E | 800          |
|                    | Tizi N'Bechar    | 36° 25' 52" N, 5° 21' 36" E | 791          |
|                    | Beni Aziz        | 36° 28' 00" N, 5° 39' 00" E | 757          |
|                    | Aïn Sebt         | 36° 28' 54" N, 5° 42' 40" E | 781          |
| Bordj Bou Arreridj | Manssoura        | 36° 04' 55" N, 4° 27' 36" E | 678          |
|                    | Hasnaoua         | 36° 09' 09" N, 4° 47' 43" E | 889          |
|                    | Bibans           | 36° 11' 55" N, 4° 23' 50" E | 520          |
|                    | Theniet En'Naser | 36° 13' 53" N, 4° 36' 04" E | 911          |
|                    | Colla            | 36° 15' 55" N, 4° 41' 59" E | 1 000        |
|                    | Bordj Zemoura    | 36° 17' 35" N, 4° 51' 21" E | 965          |
| Mila               | Ferdjioua        | 36° 24' 32" N, 5° 56' 45" E | 664          |
|                    | Zeghaia          | 36° 28' 05" N, 6° 10' 21" E | 448          |
| Jijel              | Aftis            | 36° 23' 17" N, 4° 27' 41" E | 450          |
| Bejaia             | Allaghen         | 36° 23' 04" N, 4° 23' 57" E | 263          |
|                    | Kherrata         | 36° 29' 34" N, 5° 16' 39" E | 554          |
|                    | Ait Allouane     | 36° 33' 51" N, 4° 42' 45" E | 950          |

## 1-2 Description botanique de l'espèce étudiée

Le câprier, ou câprier épineux (*Capparis spinosa* L.), est un arbrisseau, buissonnant étalé et touffu avec de longs rameaux souples et retombants. Il possède des tiges lignifiées et flexibles.

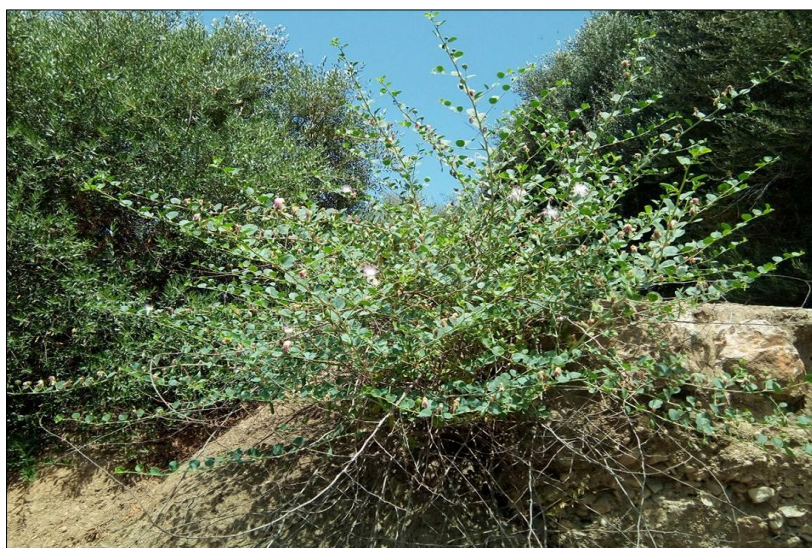


Figure 8 : Touffe de *Capparis spinosa* L. (Dehamcha sétif, photo personnelle).



Son feuillages de couleur verts, rondes à ovales alternées est muni de stipules acérées (épines recourbées). Cette plante est connue et cultivée pour ses boutons floraux qui apparaissent à la fin du printemps et qui servent à la confection des câpres.

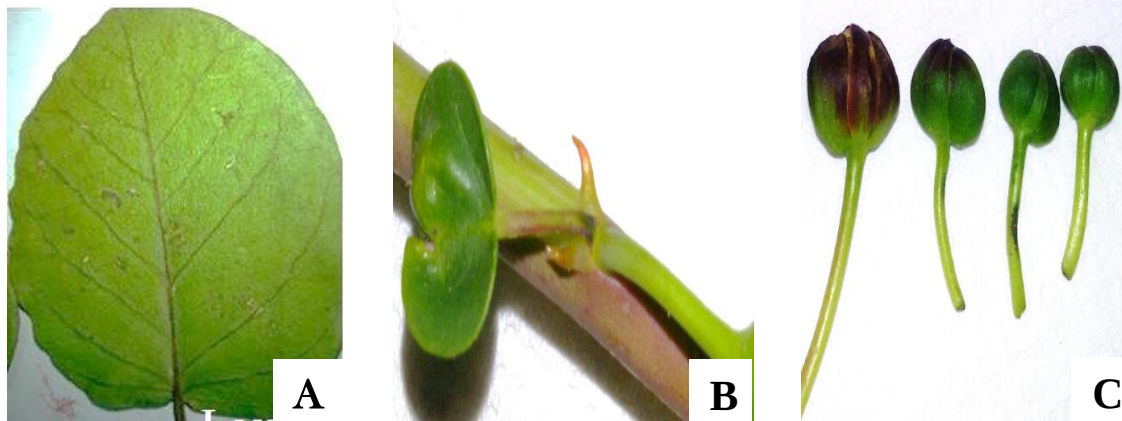


Figure 9 : A : Feuille, B : épines et C : boutons floraux de *Capparis spinosa* L. (photo personnelle).

Si on ne récolte pas les boutons floraux et qu'on les laisse s'ouvrir, on peut profiter d'une floraison odorante blanches à rosâtre avec 4 sépales ovales verdâtres, 4 pétales obovales, plus longs que le calice et des étamines rouge-violet, très nombreuses dépassant la corolle.



Figure 10 : Fleur de *Capparis spinosa* L. (photo personnelle)

Les fleurissons de câprier sont suivies par le Capron (fruit) portés par un long pédoncule appelé un "gynophore"<sup>96</sup>. Il est ovoïde et charnus, pouvant mesurer jusqu'à 5 cm de long, contenant de nombreuses graines, celles-ci sont réniformes et ont une dimension maximale de 2 ou 3 mm.



Figure 11 : Fruits de *Capparis spinosa* L. (photo personnelle).

Le système racinaire recouvert d'une écorce épaisse moyennement ramifié et se caractérise par des racines charnues développées et profondes.



Figure 12 : racines de *Capparis spinosa* L. (photo personnelle).

## 2- Extraction des huiles essentielles

L'obtention des huiles essentielles a été réalisée au Laboratoire de valorisation des Ressources Biologiques Naturelles de l'université de Sétif -1.

L'extraction des parties aériennes de *C. spinosa* a été effectuée par hydro-distillation à l'aide d'un dispositif d'extraction de type Clevenger (Figure 13).



Figure 13 : Dispositif d'extraction des huiles essentielles (photo personnelle).

L'opération consiste à immerger une quantité de 300 g de masse végétale dans un ballon en verre à demi rempli d'eau (3-4 litre d'eau distillée). Le mélange est porté à ébullition avec un chauffe-ballon. Les vapeurs chargées de l'huile essentielle passent à travers le réfrigérant où aura lieu la condensation. Les gouttelettes d'huile ainsi produites s'accumulent dans le tube rempli au préalable d'eau distillée. En raison de la différence de densité, l'huile surnage à la surface de l'eau. Cette opération dure trois heures à partir du début d'ébullition. L'huile ainsi obtenue est récupérée et séchée avec du sulfate de sodium anhydre et conservée dans des flacons opaques bien scellés à température basse (4-5°C) pour la préserver de l'air et de la lumière jusqu'à son usage.

### 3- Rendement en l'huile essentielle

Le rendement en huiles essentielles est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle extraite et la masse de la matière première végétale selon la formule suivante :

$$R = (M_{HE} / M_{MV}) \times 100$$

**R** : Rendement de l'extraction en %.

**M<sub>HE</sub>** : masse de l'huile essentielle extraite en (g).

**M<sub>MV</sub>** : masse de matière végétale séchée en (g).

### 4- Analyse Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse CPG/SM

L'analyse chimique des huiles a été réalisée à l'Ecole d'Ingénieur SIGMA, Institut de Chimie, équipe Chimie Organique et Médicinale, Clermont-Ferrand (France). L'analyse est réalisée par le couplage de la Chromatographie en phase gazeuse (CPG), avec la technique d'identification spectrale, généralement la Spectrométrie de Masse (SM).

La chromatographie en phase gazeuse (CPG), nous a permis de séparer et de quantifier les composés chimiques. Le couplage à la spectrométrie de masse nous a permis, de déterminer les composés en se basant sur la masse des composants.

Les huiles essentielles de *C. spinosa* ont été analysées sur un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard modèle 5890, couplé à un spectromètre de masse modèle Hewlett-Packard 5971.

#### Conditions opératoires

Colonne : DB5 : 30m x 0,25mm, épaisseur de film : 0,25m

Gaz vecteur : Hélium : 1mL/min

Energie d'ionisation : 70eV

Température de l'injecteur : 250°C

Température du détecteur : 280°C

Programmation du four : 50°C pendant 5min, 5°C/min de 50°C à 300°C ,5min à 300°C

Injecteur mode split 1: 100



Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme CPG/FID. Chromatographe Hewlett-Packard HP 6890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

**Conditions opératoires**

Colonne : DB5 : 30m x 0,25mm, épaisseur de film 0,25 m

Gaz vecteur : Hydrogène : 1mL/min

Température de l'injecteur : 280°C

Température du détecteur : 300°C

Programmation du four : 50°C pendant 5min, 5°C/min de 50° à 300°C ,5min à 300°C

Injecteur mode split 1: 60.

**4-1 Identification des composés chimiques**

L'identification des composants a été basée sur la comparaison des temps de rétention et de leurs spectres de masse avec ceux de la banque de spectres de masse de l'Institut National Américain des Normes et de la Technologie (NIST, 2002) et ceux décrits par Adams, (2007) ainsi que sur la comparaison de leurs indices de rétention avec ceux des composés authentiques ou avec des valeurs de la littérature.

**5- Activité antibactérienne des huiles essentielles**

L'évaluation de l'activité antibactérienne des huiles essentielles de *C. spinosa* a été réalisée par la méthode de diffusion de disque sur des espèces bactériennes de référence (l'aromatogramme).

Les disques de papier chromatographique de 6 mm de diamètre préalablement stérilisés, sont placés à la surface d'une gélose uniformément ensemencée avec une suspension de la bactérie. Les substances (antibiotique ou huiles) diffusent à partir du disque au sein de la gélose et y déterminent une zone d'inhibition en fonction de la concentration. Les bactéries sensibles à l'huile essentielle par contre ils peuvent croître normalement sur le reste de la surface de la gélose.

On observe ainsi autour des disques une zone circulaire indemne de colonies, appelée zone d'inhibition (Figure 14). Plus le diamètre de cette zone est grand, plus l'espèce bactérienne est sensible à l'huile essentielle (Fauchère et Avril, 2002).

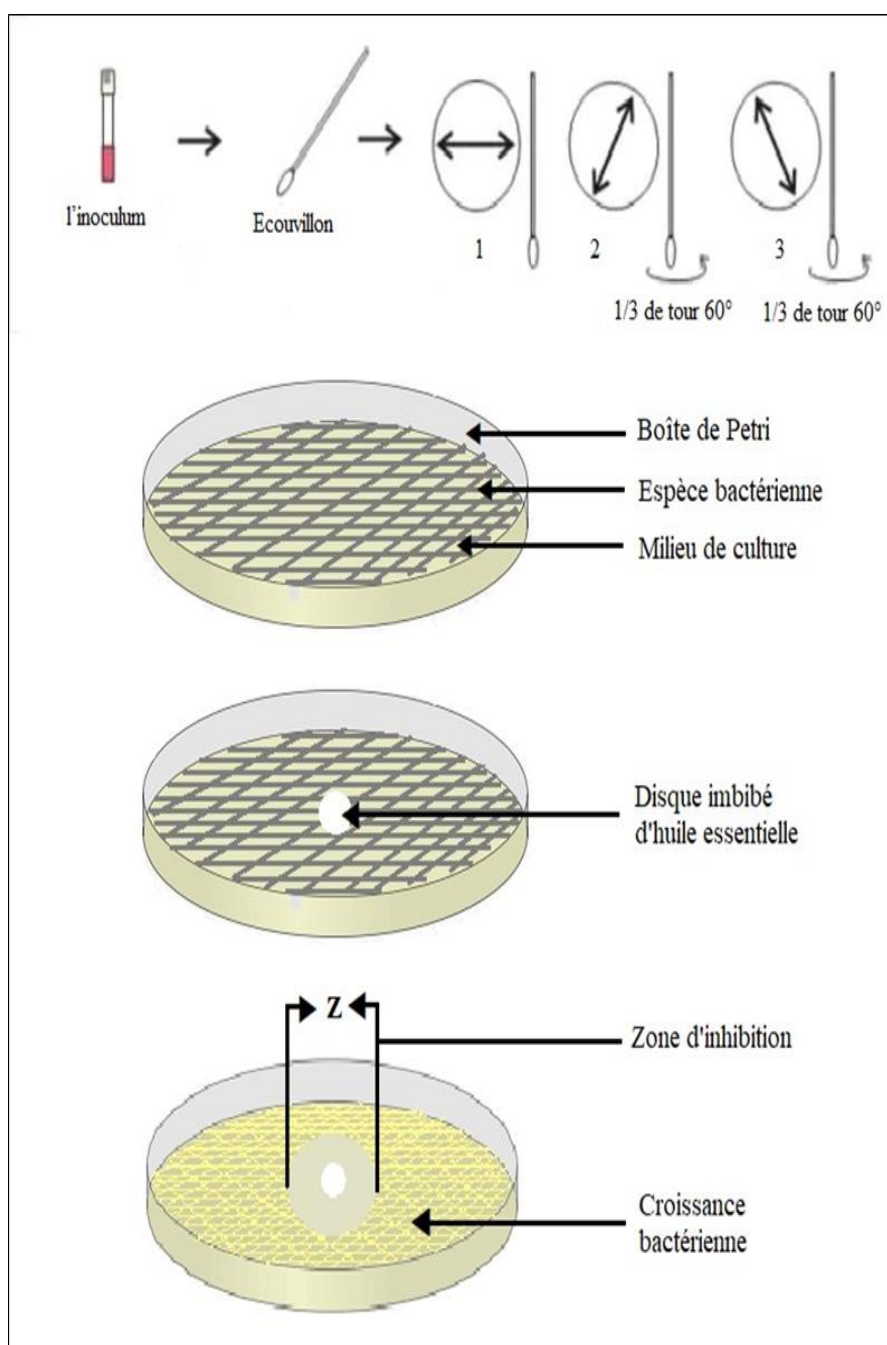


Figure 14 : Méthode des aromatogrammes sur boîte de Pétri.

### 5-1 Espèces bactériennes testées

L'activité antimicrobienne de l'huile essentielle de *Capparis spinosa* a été évaluée sur neuf espèces bactériennes référencées (Tableau 6). Les espèces bactériennes proviennent de l'Institut Pasteur d'Alger et de M'Sila et du laboratoire de microbiologie du Centre Hospitalier Universitaire (CHU) de Sétif Abdenour Sâdana.

Tableau 6 : Espèces bactériennes testées.

| Espèces bactériennes                         |
|----------------------------------------------|
| Gram Négatifs                                |
| <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922           |
| <i>Salmonella enterica</i> ATCC 43972        |
| <i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603     |
| <i>Proteus mirabilis</i> ATCC 35659          |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853     |
| Gram Positifs                                |
| <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923      |
| <i>Staphylococcus aureus</i> MRSA ATCC 43300 |
| <i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 51299      |
| <i>Bacillus cereus</i> ATCC 11778            |

### 5-2 Milieu de culture

La gélose Mueller Hinton a été utilisée pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne. Il comporte des ions favorisant une bonne diffusion des antibiotiques c'est un milieu de référence pour l'étude de la sensibilité des germes aux antibiotiques. La préparation stérile de la gélose Mueller Hinton est coulée dans des boîtes de pétri de 90mm de diamètre, sur une épaisseur de 2 mm. Les boîtes doivent être disposées sur une surface plane afin d'assurer une bonne uniformisation de la surface de la gélose avant solidification de la gélose.

### 5-3 Préparation de l'inoculum

Afin d'obtenir des colonies jeunes et bien isolées, les bactéries à tester ont été entretenues par repiquage sur gélose nutritive favorable à leur croissance, après elles ont été incubées à l'obscurité à 37°C pendant 24h.

2 colonies bactériennes bien isolées et parfaitement identiques ont été prélevées à l'aide d'une anse de platine, puis émulsionnées dans un tube contenant 5 ml d'eau physiologique stérile à 0.9% de sel (NaCl), puis agiter. Il faut s'assurer que la suspension bactérienne est bien homogénéisée. La densité est ajustée au standard McFarland 0,5

(soit 108 UFC/ml) pour cela la concentration bactérienne des différentes solutions est évaluée par turbidité est exprimée par la mesure des densités optiques de 0.08 à 0.10 à une longueur d'onde de 625 nm (Moroh, 2013). L'inoculum peut être ajusté en ajoutant, soit le milieu de cultureensemencè s'il est trop faible, ou bien de l'eau physiologique stérile s'il est trop fort, l'inoculum ainsi préparé ne doit pas être utilisé au-delà de 15 minutes faute de quoi la concentration et donc l'opacité risque d'augmenter à cause de la croissance bactérienne.

#### **5-4 Ensemencement**

La bactérie estensemencè dans les boites de Pétri à l'aide d'un écouvillon stérile, de la suspension bactérienne préalablement préparée. Il faut bien essorer l'écouvillon en le pressant fermement, en tournant sur la paroi interne du tube, afin de le décharger de surplus de l'inoculum bactérien. Les bactéries sont étalées avec l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée, sèche, de haut en bas, en stries serrées dans un mouvement de zigzag. On répète le mouvement deux fois, en tournant la boîte de Pétri d'environ 60° à chaque fois, de sorte à couvrir toute la surface de la boîte. A la fin de l'ensemencement on passe l'écouvillon sur la périphérie de la gélose.

#### **5-5 Dépôt de disque et lecture**

A l'aide d'une pince flambée au Bec Bunsen, des disques stériles (papier de chromatographie n°3) de 6 mm ont été placés sur la boîte gélose précédemmentensemencée, remplis de 10 µl de solution mère et d'huile essentielle diluée (1/2, 1/5 et 1/10, v/v de DMSO). Le DMSO a été utilisé aussi comme témoin négatif, La boîte gélosée ainsi préparée est maintenue à la température du laboratoire pendant 30 mn afin de permettre la pré-diffusion. Ensuite, elle a été incubée à 37°C pendant 24 heures. Les antibiotiques Gentamicine (CN30 µg) et Céfotaxime (CTX30 µg) ont été utilisés comme témoin positif.

Après incubation, la lecture des résultats se fait par la mesure des diamètres d'inhibition (ou les diamètres des halos clairs tout autour des disques). Tous les tests ont été réalisés en triple.

La sensibilité des bactéries aux huiles essentielles seront classées par le diamètre des halos d'inhibition selon l'échelle de Ponce *et al.*, (2003) en :



- Diamètre de la zone d'inhibition supérieure à 20 mm : espèce extrêmement sensible (+ + +)
- Diamètre de la zone d'inhibition comprise entre 15 et 19 mm : espèce très sensible (+ +).
- Diamètre de la zone d'inhibition comprise entre 9 et 14 mm : espèce sensible (+).
- Diamètre de la zone d'inhibition inférieure à 8 mm : espèce non sensible (-).

## 6- Activité antioxydante

### 6-1 Activité antioxydante par DPPH

L'évaluation de l'activité antioxydante des échantillons des huiles essentielles de *C. spinosa* a été réalisée en utilisant la méthode du radical stable 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), selon le protocole décrit par Archana *et al.*, (2005) et Dung *et al.*, (2008).

100 µl de chacune des solutions méthanoliques des HE testées à différentes concentrations sont mélangées avec 2,9 ml d'une solution méthanoïque de DPPH (0,004%).

Après agitation par un vortex, le mélange a été laissé à l'obscurité pendant 30 min à la température de laboratoire et la densité optique a été mesurée avec un spectrophotomètre (SECOMAM - Prim'Light) à 517 nm (Figure 15).

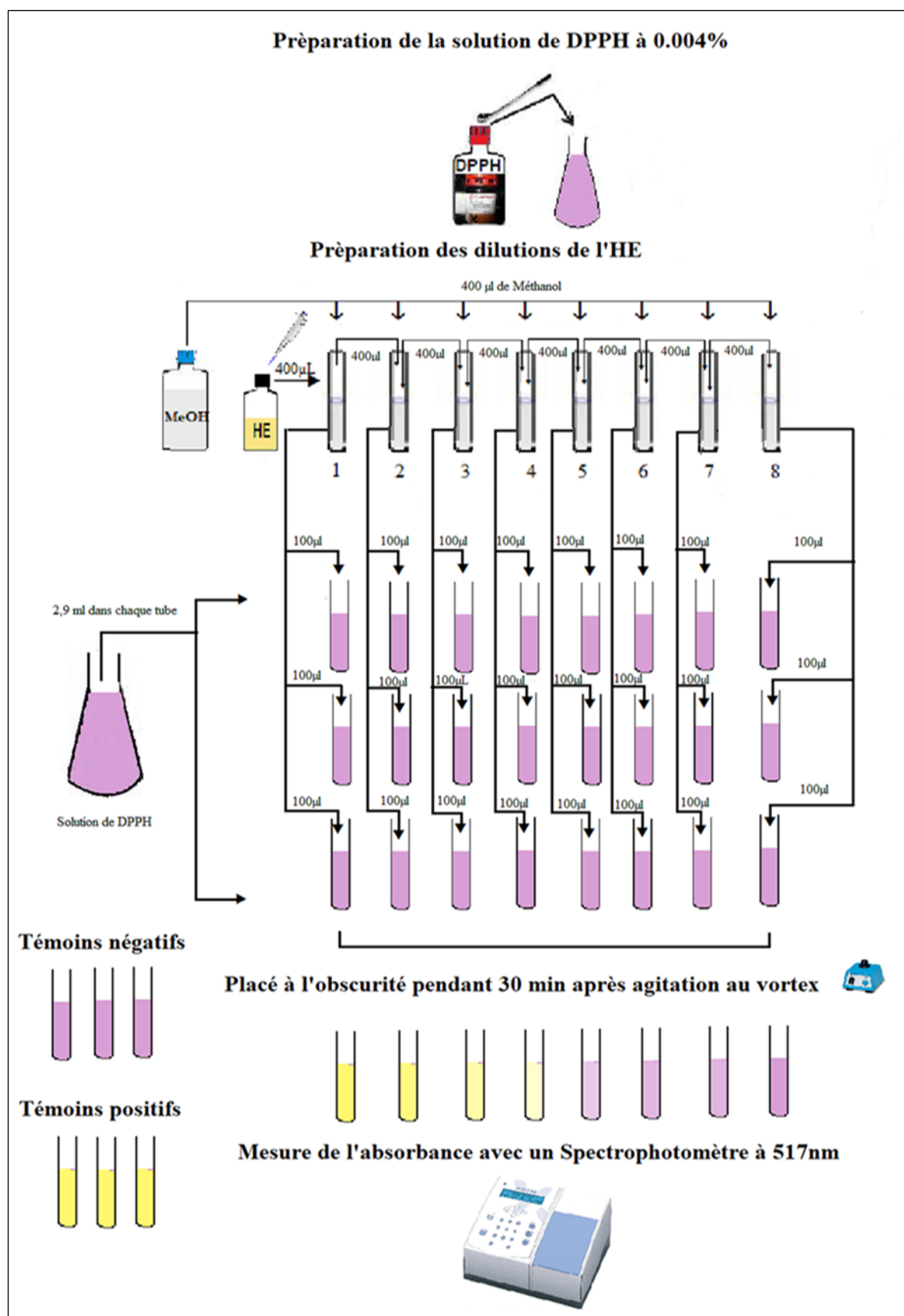


Figure 15 : Protocole de détermination de l'activité antioxydante par le test au DPPH.

Le contrôle négatif contient uniquement la solution de DPPH et le contrôle positif est représenté par des solutions d'antioxydant de référence le BHT dont l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon test. Tous les essais ont été effectués en triple. L'activité antioxydante est estimée en pourcentage d'inhibition ou pourcentage d'activité antioxydante, selon la formule suivante :

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

**I%:** % d'activité antioxydante

**Abs test :** absorbance de l'échantillon.

**Abs contrôle :** absorbance contrôle négatif.

La cinétique des réactions des HE et de BHT avec le DPPH a été inscrite à chaque concentration examinée. Les concentrations en HE et en BHT, en fonction des pourcentages du DPPH inhibés ont été tracées à la fin des réactions afin d'obtenir l'index IC50. Ce paramètre est défini comme la concentration d'antioxydant requise pour diminuer la concentration du DPPH initiale de 50%.

### 6-1-1 Calcule d'IC50

IC50 ou concentration en antioxydant nécessaire pour réduire 50% du DPPH initial (aussi appelée EC50 pour *Efficient concentration 50*), est la concentration de l'échantillon testé nécessaire pour réduire 50% de radical DPPH. Les IC50 sont calculées graphiquement par les régressions linéaires des graphes tracés des pourcentages d'inhibition en fonction de différentes concentrations des fractions testées (Torres *et al.*, 2006). L'IC50, utilisée comme une estimation de l'activité antioxydante par DPPH. Tous les tests ont été effectués en triplicata et les valeurs d'IC50 ont été reportées en tant que moyenne  $\pm$  SD.

### 6-2 Activité antioxydante par HPTLC

L'HPTLC permet la mise en évidence d'une activité biologique directement sur une plaque de chromatographie sur gel de silice, notamment sur plaque CCMHP.

#### 6-2-1 Matériels utilisés

Le matériel comprenait un système CAMAG HPTLC (Muttens, Suisse) équipé d'un échantillonneur automatique TLC (ATS 4), une chambre de développement automatique (ADC2) avec contrôle de l'humidité, un visualiseur TLC, le logiciel

VisionCATS et un dispositif d'immersion pour chromatogramme III et un chauffe de plaque TLC III pour la dérivation.

### 6-2-2 Procédure générale

Les échantillons ont été préparés en dissolvant 1 mg de chaque huile dans 1 ml de méthanol, 20 µL ont été appliqués pour les extraits bruts sur des bandes de 8 mm, à 8 mm du bord inférieur de la plaque. La phase mobile était un mélange d'acétate d'éthyle, de dichlorométhane, d'acide formique, d'acide acétique et d'eau (100: 25: 10: 10: 11). (Plazonić *et al.*, 2009). Les plaques ont été développées sur une distance de 70 mm du bord inférieur à l'aide d'une chambre en verre à double creux saturée pendant 20 min avec une phase mobile sous humidité contrôlée (HR: 33%). Après développement, les plaques ont été séchées sous l'air libre pendant 10 min.

Après migration, la plaque a ensuite été plongée dans une solution de DPPH (0,6 mM) pendant 5 secondes et maintenue 2 minutes dans l'obscurité. Après avoir pris une photo sous lumière blanche, la plaque a été chauffée pendant 2 minutes à 110 ° C et une nouvelle photo a été prise dans le même état. Les composés antioxydants apparaissent sous la forme d'une tache blanche sur un fond violet, le Rf correspondant à chaque tâche est calculé.

$$\text{Le rapport frontal (Rf)} = h / H$$

h: Distance parcourue par le constituant

H: Distance parcourue par les solvants

## 7- Techniques statistique d'analyse des données

Les analyses statistiques des compositions chimiques ont été réalisées en utilisant le logiciel statistique Statistica 10.

### 7-1 Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'Analyse en Composantes principales (ACP) fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielle, elle permet d'étudier les relations qui existent entre des variables quantitatives sans tenir compte, à priori, d'une quelconque structure, ni des variables, ni des individus. Dans cette étude, les variables sont représentées par les composés chimiques identifiés dans l'huile essentielle des 20 populations de *C. spinosa*.

### 7- 2 L'UPGMA (Unweighted pair group method with arithmetic mean)

L'UPGMA est le nom d'un algorithme destiné à la construction d'un arbre phylogénétique. Cette méthode permet la transformation d'une matrice de distances (entre la composition chimique de différentes populations de *C. spinosa*) en un arbre enraciné.

### 7- 3 Analyse de la variance (ANOVA)

Les analyses statistiques des résultats de l'évaluation des activités antibactérienne et antioxydante, ont été réalisées par une analyse de variance ANOVA afin de comparer les moyennes d'un groupe témoin avec les autres groupes ou de la comparaison des pourcentages lorsqu'il y a plus de deux valeurs à comparer. Les différences entre les moyennes sont considérées significatives pour des valeurs  $< 0,05$ .

### 7- 4 Teste de désirabilité

C'est une méthode statistique d'analyse des données elle consiste à transformer une variable en une valeur de désirabilité. L'opportunité est définie de telle sorte que si une réponse dépasse les limites acceptables, la valeur de désirabilité correspondante sera 0 et représente une réponse complètement indésirable. Si la réponse est sur la cible, la valeur de désirabilité sera égale à 1 et représente la réponse la plus souhaitable.

# CHAPITRE III

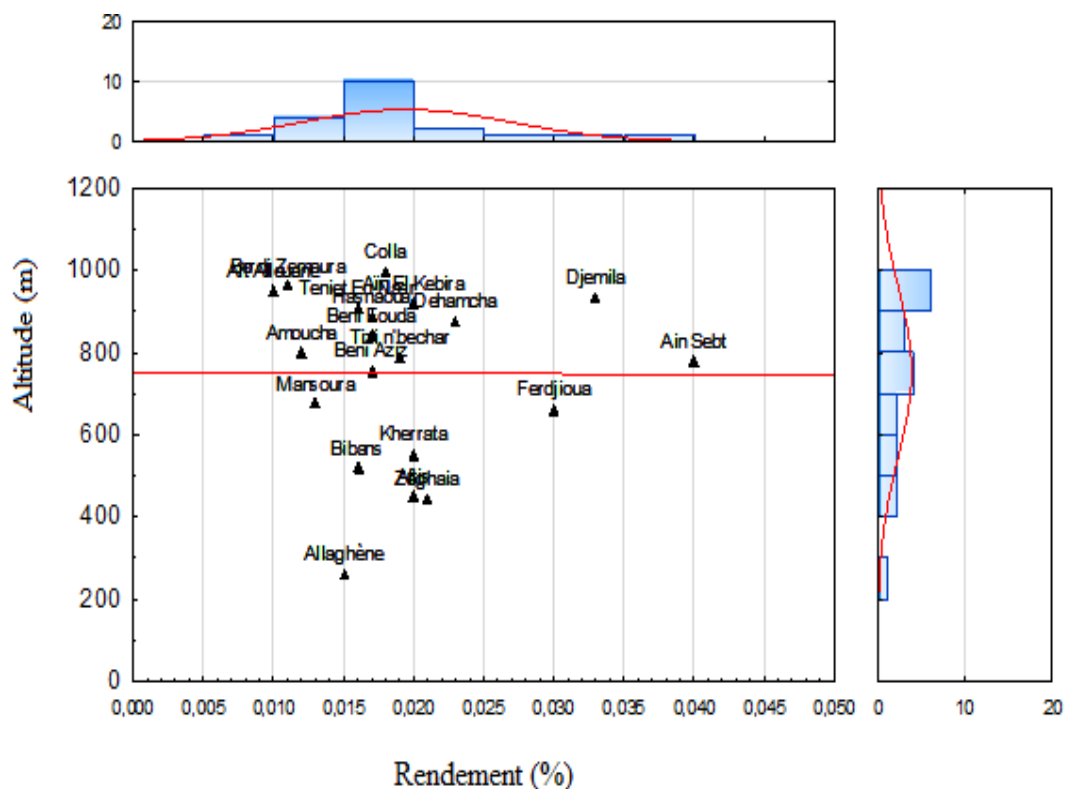
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

## 1- Rendement en huile essentielle

L'extraction des huiles essentielles par Hydro-distillation des parties aériennes a été réalisée dans des conditions opératoires identiques pour les 20 populations de *Capparis spinosa* étudiées. Les huiles essentielles de cette espèce ont des colorations variables allant du jaune claire au jaune foncé avec une odeur très forte et persistante. Les rendements en huiles essentielles, calculés en fonction de la masse du matériel végétal séché des populations, sont très faibles avec une moyenne de  $0,02 \pm 0,01\%$ . Les meilleurs rendements en huile essentielle ont été enregistrés dans les populations d'Ain Sebt, Djemila et Ferjiousa avec des valeurs de 0,03 à 0,04%, alors que les plus faibles rendements ont été obtenus dans les populations de Bordj Zemoura, Mansoura, Amoucha et Aït Allouane.

Les populations se localisent à des altitudes qui varient entre 263 et 1000m. Les résultats montrent que la production des huiles essentielles du *C. spinosa* n'est pas influencée par l'altitude (Figure 16).

Figure 16 : Rendements des HEs de *C. spinosa*.

L'écart de rendement entre la population d'Allèghene se trouvant à basse altitude et celle de Colla avec la plus grande altitude, est très faible (0,015% et 0,018%).

## 2- Composition des huiles essentielles

L'analyse chimique des huiles essentielles des 20 populations de *C. spinosa* a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) (Figure 17). Les composées identifiées des huiles essentielles ainsi que leurs abondances relatives sont regroupés par ordre de leurs apparitions (Tableau 7).

L'analyse chimique des huiles essentielles des populations de *C. spinosa* a permis l'identification de 101 composés volatiles avec une moyenne de 35 composant pour chaque population représentant un pourcentage moyen de  $94,64 \pm 4,87$  % de huile totale.

La composition chimique des huiles essentielles du *C. spinosa* révèle la présence de l'acide palmitique (Hexadecanoic acid) avec une moyenne de  $19,82 \pm 13,97\%$ , représentant le composant majoritaire, dont la teneur la plus élevée est observée dans l'huile de la population d'Ain Sebt (51,20%) alors que la teneur la plus faible est observée dans l'huile de la population de Beni Aziz (2,41%). Le n-nonanal est présent avec une moyenne de  $13,97 \pm 7,50$  % dont le pourcentage le plus élevé est observé dans la population de Bordj Zemoura (29,85%) et le plus bas et constaté dans la population de Kherrata (1,41%).

Plusieurs autres constituants sont représentés avec des concentrations faibles comme le tetracosane-n ( $2,93 \pm 2,35\%$ ), l'isopulegyl acetate ( $2,72 \pm 4,06\%$ ), le cymene-2,5-dimethoxy-para ( $2,68 \pm 4,99\%$ ), l'heneicosane-n ( $2,49 \pm 4,94\%$ ), le pentacosane-n ( $2,32 \pm 1,98\%$ ), le decanal-n ( $2,18 \pm 1,51\%$ ), l'octacosane ( $2,06 \pm 2,74\%$ ) et le geranyl acetone ( $2,00 \pm 2,12\%$ ).



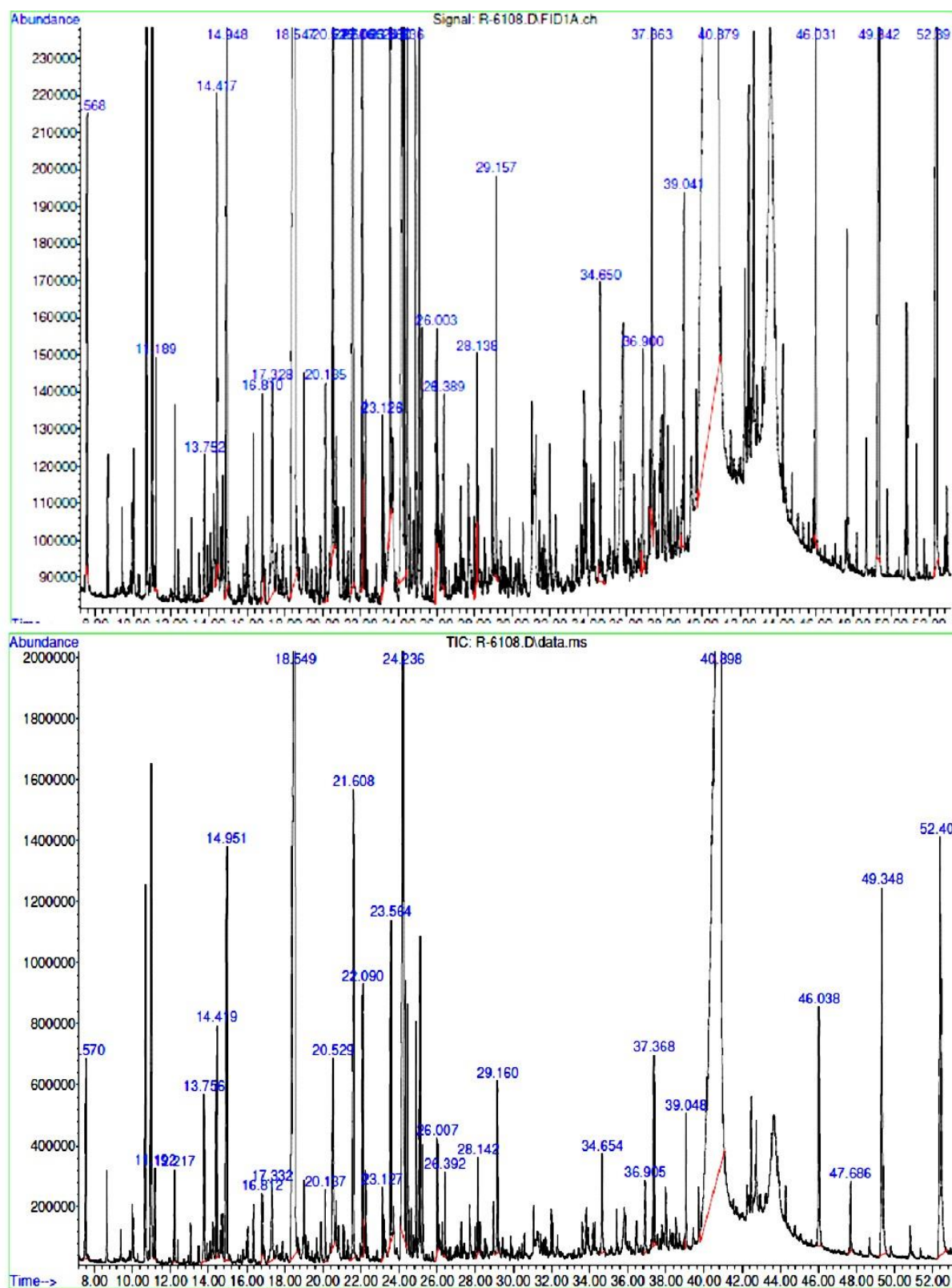


Figure 17 : Chromatogrammes (Fid et Masse) de l'huile essentielle de *C. spinosa* de la population d'Ain Sebt.

Tableau 7 : Composition chimique des huiles essentielles des populations de *C. spinosa*

|                           |      | Amoucha | Bibans | Allaghène | Mansoura | Ait Allouane | Hasnaoua | Teniet En Nasr | Bordj Zemoura | Aftis | Colla | Beni Fouda | Tizi n'bechar | Kherrata | Beni Aziz | Ferdjiousa | Djemila | Zeghaia | Dehamcha | Ain El Kebira | Ain Sebt | Moyenne | Ecart-type |
|---------------------------|------|---------|--------|-----------|----------|--------------|----------|----------------|---------------|-------|-------|------------|---------------|----------|-----------|------------|---------|---------|----------|---------------|----------|---------|------------|
| Rendement (%)             | KI   | 0,012   | 0,016  | 0,015     | 0,013    | 0,010        | 0,017    | 0,016          | 0,011         | 0,020 | 0,018 | 0,017      | 0,019         | 0,020    | 0,017     | 0,03       | 0,033   | 0,021   | 0,023    | 0,020         | 0,040    | 0,020   | 0,01       |
| Nombre de composé Nb      |      | 32      | 34     | 32        | 37       | 37           | 38       | 43             | 39            | 46    | 41    | 40         | 40            | 39       | 37        | 24         | 29      | 25      | 24       | 27            | 26       | 34,45   | 6,92       |
| Total                     |      | 96,82   | 90,9   | 88,3      | 94,25    | 80,48        | 93,79    | 93,97          | 96,32         | 94,59 | 92,44 | 95,83      | 94,3          | 96,06    | 88,3      | 99,65      | 99,96   | 99,3    | 99,65    | 98,23         | 99,74    | 94,64   | 4,87       |
| Hexanal                   | 803  | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,31       | 0,41    | 0,93    | 0,73     | 0,49          | 0,54     | 0,17    | 0,29       |
| n-Hexanol                 | 873  | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,10       | 0,99    | 1,89    | 0,57     | 2,34          | 1,03     | 0,35    | 0,69       |
| Heptanal                  | 899  | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,22       | 0,00    | 0,54    | 0,45     | 2,15          | 0,27     | 0,18    | 0,49       |
| $\alpha$ -pinene          | 933  | 0,41    | 0,51   | 0,00      | 0,45     | 1,49         | 0,00     | 0,92           | 0,00          | 2,45  | 0,56  | 0,00       | 7,27          | 9,18     | 12,66     | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 1,80    | 3,58       |
| Camphene                  | 949  | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,33          | 0,44     | 0,93      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,09    | 0,23       |
| n-Heptanol                | 970  | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,55       | 0,82    | 0,27    | 0,24     | 0,51          | 0,27     | 0,13    | 0,24       |
| Sabinene                  | 972  | 0,00    | 0,00   | 0,41      | 0,00     | 0,57         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,61  | 0,00  | 0,00       | 1,05          | 1,37     | 1,59      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,28    | 0,50       |
| $\beta$ -pinene           | 977  | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,84         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 1,85  | 0,00  | 0,00       | 5,76          | 6,76     | 5,91      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 1,06    | 2,24       |
| Hepten-2-one<6-methyl-5   | 986  | 0,00    | 0,71   | 0,92      | 0,00     | 1,21         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,48  | 0,45  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,00       | 0,90    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,23    | 0,40       |
| Pentyl furan<2->          | 990  | 0,00    | 0,53   | 0,79      | 1,28     | 1,06         | 0,00     | 1,31           | 1,86          | 0,63  | 1,01  | 0,36       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 10,15      | 0,65    | 1,77    | 0,00     | 0,89          | 0,65     | 1,15    | 2,20       |
| n-Octanal                 | 1004 | 1,40    | 1,19   | 1,23      | 1,62     | 1,04         | 0,91     | 1,23           | 2,43          | 1,16  | 1,33  | 1,46       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,53       | 0,88    | 1,12    | 1,83     | 0,84          | 2,06     | 1,11    | 0,65       |
| $\alpha$ -phellandrene    | 1006 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 1,86      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,09    | 0,42       |
| $\delta$ -carene-3-       | 1007 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 1,30     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,57      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,09    | 0,31       |
| $\rho$ -cymene            | 1026 | 0,24    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 2,38      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,13    | 0,53       |
| Limonene                  | 1029 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,51     | 0,00         | 0,78     | 2,31           | 0,97          | 0,77  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,27    | 0,58       |
| $\beta$ -phellandrene     | 1031 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,77         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,98  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 4,64     | 5,98      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,62    | 1,64       |
| Octen-1-ol-2E             | 1032 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,00       | 1,47    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,07    | 0,33       |
| $\beta$ -ocimene E        | 1047 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 1,95      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,10    | 0,44       |
| $\gamma$ -terpinene       | 1058 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,55  | 0,00  | 0,00       | 0,32          | 0,49     | 1,40      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,14    | 0,34       |
| n-Octanol                 | 1073 | 1,69    | 1,71   | 0,00      | 2,00     | 0,00         | 0,00     | 0,46           | 2,32          | 3,21  | 2,56  | 1,08       | 0,81          | 0,00     | 0,00      | 0,00       | 2,89    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,94    | 1,14       |
| Camphenilone              | 1074 | 0,00    | 0,00   | 0,00      | 0,00     | 2,43         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,00  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,12    | 0,54       |
| n-Nonanal                 | 1107 | 13,48   | 15,35  | 15,08     | 23,91    | 12,32        | 20,53    | 14,27          | 29,85         | 14,42 | 19,05 | 16,03      | 5,31          | 1,41     | 2,77      | 1,49       | 10,84   | 17,72   | 22,33    | 8,47          | 14,79    | 13,97   | 7,50       |
| Butanoate 3M 2butenyl, 2M | 1125 | 2,52    | 1,92   | 1,05      | 1,54     | 0,00         | 0,67     | 2,61           | 0,00          | 2,57  | 2,72  | 1,41       | 1,07          | 0,81     | 1,98      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 1,04    | 1,04       |
| Nerol oxide               | 1152 | 0,00    | 1,31   | 0,00      | 0,00     | 0,00         | 0,00     | 0,00           | 0,00          | 0,00  | 0,33  | 0,00       | 0,00          | 0,00     | 0,00      | 0,00       | 0,00    | 0,00    | 0,00     | 0,00          | 0,00     | 0,08    | 0,30       |

|                           |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |       |      |       |      |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| n-Nonanol                 | 1173 | 1,60 | 0,00 | 0,00 | 1,67  | 0,00 | 0,99 | 0,00 | 1,38 | 1,05 | 1,88  | 0,90 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,47 | 0,70 |
| Nonen 1 al 2Z             | 1176 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 1,03 | 0,00 | 1,63 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,13 | 0,42 |
| Terpinen-4-ol             | 1184 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 0,00  | 0,00 | 0,48 | 0,67 | 3,23 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,23 | 0,73 |
| Naphthalene               | 1190 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,71  | 0,00 | 0,61 | 2,73 | 1,34 | 0,00 | 3,70  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,50 | 1,05 |
| Methyl salicylate         | 1197 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,16  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 0,48 |
| Safranal                  | 1203 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,56 | 0,36 | 0,41 | 0,77  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 0,23 |
| n-Decanal                 | 1207 | 1,25 | 1,55 | 1,71 | 2,40  | 1,50 | 2,31 | 1,75 | 3,15 | 1,73 | 2,00  | 2,26 | 1,28 | 0,51 | 0,00 | 6,79 | 1,23  | 3,28 | 4,93  | 1,39 | 2,60 | 2,18 | 1,51 |
| n-Decanol                 | 1212 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,51 | 1,25  | 0,96 | 0,86  | 0,74 | 0,99 | 0,27 | 0,44 |
| β-Cyclocitral             | 1222 | 1,30 | 1,01 | 1,08 | 1,02  | 1,52 | 0,95 | 1,69 | 1,18 | 2,09 | 1,56  | 1,23 | 0,46 | 0,00 | 0,79 | 1,24 | 1,60  | 0,71 | 1,10  | 1,35 | 0,84 | 1,14 | 0,46 |
| Carvacrol, methyl ether   | 1246 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,58  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,13 |
| Nonanal, dimethyl acetal  | 1279 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,77 | 0,62  | 1,53 | 0,53  | 0,36 | 1,34 | 0,31 | 0,57 |
| Citronellol               | 1258 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,48 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,11 |
| β-Anisyl alcohol          | 1287 | 7,08 | 0,00 | 0,00 | 11,80 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,94 | 3,00 |
| Isopulegyl acetate        | 1290 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 7,78 | 9,25 | 6,94 | 8,77 | 11,50 | 6,52 | 4,64 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 2,77 | 4,07 |
| Undicanone-2              | 1291 | 0,00 | 7,63 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 2,21 | 4,94 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,74 | 2,01 |
| Methyl acetate            | 1293 | 0,00 | 0,71 | 6,69 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,37 | 1,50 |
| Tridecane                 | 1301 | 0,00 | 0,00 | 0,44 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,81 | 0,58 | 1,33 | 1,22  | 0,20 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,23 | 0,43 |
| ρ-Cymene-2,5-dimethoxy    | 1308 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 8,63 | 16,40 | 8,73 | 11,29 | 0,27 | 8,33 | 2,68 | 4,99 |
| Citronellyl acetate       | 1310 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,43 | 0,78 | 0,43 | 0,99 | 0,65  | 0,00 | 0,25 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,18 | 0,31 |
| Carveol acetate Carvacrol | 1320 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,13  | 0,00 | 0,67 | 0,68 | 0,46 | 0,08 | 0,95  | 0,00 | 0,26 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 0,53 |
| Funebrene 2 épi           | 1359 | 0,37 | 0,61 | 0,61 | 0,00  | 0,44 | 0,38 | 0,50 | 0,24 | 0,00 | 0,51  | 0,36 | 0,26 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 0,24 |
| β-Damascenone (E)         | 1385 | 0,00 | 0,97 | 0,68 | 1,13  | 0,57 | 0,89 | 0,90 | 0,60 | 0,63 | 0,81  | 0,00 | 0,75 | 0,00 | 0,48 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,42 | 0,42 |
| β-Damascone (Z)           | 1386 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,39 | 3,17 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,18 | 0,71 |
| α-Duprezianene            | 1389 | 3,25 | 4,19 | 0,00 | 6,54  | 4,25 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,91 | 1,95 |
| β-Elemene                 | 1397 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,84 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,64 |
| Sesquithujene             | 1399 | 0,56 | 1,00 | 0,00 | 1,18  | 0,76 | 4,99 | 6,86 | 3,02 | 3,36 | 3,72  | 2,45 | 2,13 | 0,55 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 1,53 | 1,97 |
| α-Ionone dihydro          | 1410 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 1,20 | 1,60 | 1,03 | 1,12 | 0,00  | 0,00 | 0,60 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,28 | 0,52 |
| Caryophyllene (E)         | 1423 | 0,44 | 0,00 | 0,00 | 0,62  | 0,00 | 0,00 | 3,95 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,82 | 0,65 | 2,93 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,47 | 1,06 |
| β-Ionone dihydro          | 1424 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 1,50 | 0,70 | 0,24 | 0,72  | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,38 |
| Thujopsene<cis->          | 1438 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 1,73 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,44 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 0,65 |
| Endo -Arbozol             | 1440 | 0,00 | 0,00 | 4,99 | 0,00  | 0,00 | 1,07 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,54 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,61 | 2,93  | 1,55 | 1,34  | 4,98 | 0,84 | 0,99 | 1,58 |
| Methyl iso eugenol-Z      | 1441 | 0,00 | 2,42 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,58 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,55 |
| Exo-Arbozol               | 1443 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,80 | 2,55 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,88 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,28 | 0,97  | 0,92 | 1,18  | 0,78 | 0,38 | 0,54 | 0,77 |
| Geranyl acetone           | 1451 | 0,00 | 3,28 | 5,46 | 2,13  | 7,79 | 2,42 | 2,51 | 2,47 | 4,71 | 3,57  | 0,37 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,47 | 1,68  | 0,00 | 1,30  | 1,18 | 0,34 | 2,00 | 2,12 |

|                          |      |       |       |       |       |      |      |      |       |       |      |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\alpha$ -Humulene       | 1464 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,59 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,25  | 1,07 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,10  | 0,27  |
| Cadina 1 6 4diene cis    | 1476 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,57 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,03  | 0,13  |
| n-Dodecanol              | 1480 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,96  | 5,45  | 6,80  | 3,99  | 3,85  | 0,54  | 1,08  | 2,11  |
| Muurolene<gamma->        | 1481 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,28  | 1,08 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,07  | 0,25  |
| $\beta$ -Ionone (E)      | 1482 | 0,32  | 1,36  | 2,17  | 1,87  | 2,58 | 2,32 | 2,99 | 1,77  | 1,82  | 1,82 | 0,64  | 0,30  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 1,00  | 1,06  |
| 2-Tridecanone            | 1487 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 2,20  | 1,10  | 0,57  | 0,44  | 0,73  | 0,25  | 0,55  |
| Butylated hydroxytoluene | 1505 | 0,34  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,83  | 0,00  | 0,65 | 0,93  | 0,27  | 0,57  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,18  | 0,31  |
| $\delta$ -Cadinene       | 1524 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,54  | 0,52  | 2,42 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,17  | 0,55  |
| Hexenyl benzoate<3Z->    | 1578 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,65  | 0,00 | 0,00 | 0,81 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 1,04  | 0,00  | 0,27  | 0,43 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,16  | 0,32  |
| n-Hexyl benzoate         | 1585 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,34  | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 0,00  | 0,39  | 0,00 | 0,55  | 0,00  | 0,00  | 0,40 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,10  | 0,18  |
| Caryophyllene oxide      | 1592 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,99  | 0,00 | 0,00 | 0,80 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,28  | 0,37 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,12  | 0,28  |
| $\alpha$ -Muurolol-epi-  | 1652 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,37  | 0,63  | 2,15 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,16  | 0,50  |
| $\alpha$ -Cadinol        | 1665 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,51 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,28  | 0,35  | 1,49 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,13  | 0,35  |
| n-Heptadecane            | 1703 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,48 | 0,00 | 0,49  | 0,44  | 0,48 | 0,28  | 0,00  | 0,36  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,13  | 0,20  |
| Tridecanal               | 1722 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 1,33  | 2,11  | 1,94  | 1,10  | 1,01  | 0,80  | 0,41  | 0,70  |
| n-Hexadecanol            | 1845 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,74 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,87  | 0,00 | 0,64  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,11  | 0,28  |
| n-Nonadecane             | 1903 | 0,00  | 0,50  | 0,36  | 0,00  | 0,00 | 1,10 | 0,00 | 0,60  | 0,67  | 0,39 | 0,43  | 0,00  | 0,79  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,24  | 0,34  |
| Farnesyl acetone         | 1914 | 0,00  | 0,79  | 1,42  | 0,23  | 1,62 | 0,63 | 0,66 | 0,81  | 1,33  | 0,96 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,42  | 0,56  |
| 2-Pentadecanone          | 1930 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,90  | 0,62  | 0,00  | 0,51  | 0,00  | 0,10  | 0,26  |
| Methyl hexadecanoate     | 1948 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 1,47  | 0,91  | 0,36  | 0,49  | 0,76  | 0,57  | 0,23  | 0,41  |
| Hexadecanoic acid        | 1987 | 24,80 | 17,80 | 14,04 | 10,81 | 6,81 | 7,36 | 9,39 | 11,10 | 13,80 | 8,65 | 16,10 | 14,34 | 9,84  | 2,41 | 33,60 | 30,40 | 33,99 | 31,30 | 48,65 | 51,20 | 19,82 | 13,97 |
| n-Eicosane               | 2004 | 0,00  | 0,56  | 0,46  | 0,54  | 0,39 | 9,35 | 0,00 | 0,59  | 0,31  | 0,35 | 0,51  | 0,21  | 1,01  | 5,30 | 3,00  | 0,00  | 0,00  | 1,87  | 1,90  | 0,73  | 1,35  | 2,28  |
| Pseudo phytol 6Z, 10E    | 2027 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,47 | 1,29 | 1,42 | 0,42  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,18  | 0,42  |
| n-Octadecanol            | 2080 | 0,48  | 0,00  | 0,49  | 0,50  | 0,00 | 0,62 | 2,74 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,54  | 0,65  | 0,77  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,34  | 0,63  |
| Methyl linoleate         | 2098 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 1,60  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,08  | 0,36  |
| n-Heneicosane            | 2103 | 0,34  | 0,73  | 0,72  | 0,00  | 2,45 | 4,41 | 0,00 | 2,73  | 0,11  | 0,56 | 5,48  | 15,40 | 16,90 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 2,49  | 4,94  |
| Eicosane                 | 2109 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 1,30  | 1,18  | 0,96  | 1,83  | 0,00  | 1,34  | 0,33  | 0,61  |
| Linoleic acid            | 2157 | 0,00  | 5,87  | 4,71  | 2,86  | 3,24 | 2,01 | 3,31 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 5,89  | 4,58  | 3,55  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 1,80  | 2,22  |
| 1-Docosene               | 2158 | 5,73  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,25  | 0,53  | 2,65 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,56  | 1,43  |
| Docosane                 | 2204 | 0,64  | 0,91  | 1,08  | 0,40  | 0,88 | 1,75 | 0,42 | 1,16  | 0,34  | 0,62 | 1,02  | 1,00  | 2,23  | 0,21 | 1,10  | 2,03  | 0,00  | 0,57  | 1,29  | 0,00  | 0,88  | 0,62  |
| Phytol acetate E         | 2232 | 8,56  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,45  | 0,93  | 0,00 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,50  | 1,91  |
| n-Tricosane              | 2305 | 1,50  | 1,31  | 2,08  | 0,40  | 1,71 | 2,28 | 1,01 | 1,91  | 0,45  | 1,12 | 2,60  | 2,05  | 2,15  | 1,39 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 1,10  | 0,92  |
| n-Tetracosane            | 2406 | 2,02  | 2,04  | 3,09  | 1,50  | 2,23 | 2,05 | 0,89 | 2,18  | 2,98  | 1,72 | 2,93  | 3,43  | 4,10  | 1,15 | 11,72 | 3,62  | 0,00  | 3,67  | 4,23  | 2,98  | 2,93  | 2,35  |
| n-Pentacosane            | 2507 | 4,17  | 3,09  | 4,74  | 2,50  | 4,49 | 2,49 | 0,00 | 2,72  | 1,59  | 2,69 | 5,38  | 4,80  | 4,40  | 3,39 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 2,32  | 1,98  |

|                              |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
|------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Hexacosane                   | 2607 | 1,32  | 1,21  | 2,27  | 0,70  | 1,65  | 1,05  | 0,47  | 1,11  | 0,79  | 1,26  | 2,14  | 2,84  | 0,00  | 0,78  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,88  | 0,86 |
| Octacosane                   | 2642 | 0,69  | 0,00  | 0,59  | 0,00  | 0,41  | 0,00  | 0,00  | 0,39  | 0,00  | 0,39  | 5,20  | 0,54  | 0,16  | 0,00  | 8,52  | 3,10  | 4,29  | 5,58  | 6,65  | 4,78  | 2,06  | 2,74  |      |
| Heptacosane                  | 2643 | 0,00  | 3,72  | 4,39  | 0,42  | 0,00  | 2,34  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,90  | 5,80  | 0,33  | 0,00  | 0,00  | 0,95  | 0,82  | 0,00  | 1,63  | 0,42  | 1,09  | 1,69  |      |
| Nonacosane                   | 2710 | 4,48  | 0,00  | 0,00  | 2,20  | 4,81  | 0,90  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 2,45  | 0,56  | 1,71  | 0,00  | 3,08  | 0,00  | 0,00  | 1,81  | 0,00  | 0,57  | 0,38  | 1,15  | 1,54  |      |
| Untriacontane                | 2745 | 2,53  | 1,69  | 1,30  | 0,00  | 1,29  | 0,00  | 0,56  | 2,22  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,48  | 0,84  |      |
| Dotriacontane                | 2808 | 0,61  | 0,96  | 1,64  | 1,30  | 1,58  | 0,87  | 2,27  | 0,99  | 3,12  | 1,20  | 2,82  | 0,00  | 7,19  | 1,08  | 0,00  | 0,00  | 4,69  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 1,52  | 1,82  |      |
| Triacontane                  | 2849 | 0,00  | 0,00  | 1,61  | 0,00  | 1,33  | 0,81  | 0,93  | 0,00  | 1,03  | 0,00  | 0,53  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,31  | 0,53  |      |
| Tritriacontane               | 2911 | 1,56  | 1,76  | 0,00  | 0,80  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,74  | 1,51  | 0,75  | 2,11  | 0,00  | 2,61  | 1,74  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,68  | 0,88  |      |
| Tetratriacontane             | 3059 | 1,14  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 3,67  | 0,00  | 0,42  | 0,00  | 5,51  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,54  | 1,44  |      |
| Familles chimiques           |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
| Aldéhyde                     |      | 16,15 | 18,29 | 18,22 | 27,93 | 14,89 | 23,75 | 17,81 | 35,76 | 17,89 | 23,15 | 19,75 | 6,59  | 1,92  | 2,77  | 10,67 | 15,47 | 25,53 | 31,37 | 14,35 | 21,06 | 18,17 | 8,67  |      |
| Alcool                       |      | 10,9  | 4,23  | 0,5   | 15,97 | 0,95  | 3,54  | 5,23  | 4,12  | 4,26  | 5,31  | 2,62  | 2,96  | 1,12  | 1,49  | 2,12  | 12,87 | 9,92  | 5,66  | 7,44  | 2,83  | 5,20  | 4,22  |      |
| Monoterpène oxygénés         |      | 1,3   | 5,7   | 6,64  | 3,15  | 9,51  | 11,15 | 13,45 | 10,59 | 15,98 | 16,86 | 8,12  | 5,75  | 0,67  | 4,02  | 1,71  | 3,86  | 0,71  | 2,4   | 2,53  | 1,18  | 6,26  | 5,12  |      |
| Monoterpènes hydrocarbonés   |      | 0,65  | 0,51  | 0,41  | 2,67  | 3,87  | 2,69  | 5,96  | 2,33  | 7,31  | 4,2   | 0     | 14,73 | 22,88 | 35,23 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 5,17  | 9,14  |      |
| Cétone                       |      | 0     | 10,15 | 3,02  | 1,36  | 6,33  | 1,52  | 1,56  | 1,41  | 2,44  | 2,22  | 0     | 0,75  | 2,6   | 8,59  | 0     | 4     | 1,72  | 0,57  | 0,95  | 0,73  | 2,50  | 2,80  |      |
| Ester                        |      | 11,18 | 2,7   | 7,8   | 6,26  | 0     | 1,7   | 5,15  | 0,89  | 4,03  | 6,48  | 3     | 1,93  | 2,01  | 2,81  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 2,80  | 3,15  |      |
| Sesquiterpènes oxygénés      |      | 0,39  | 1,36  | 2,17  | 2,86  | 2,63  | 3,52  | 6,89  | 3,5   | 3,18  | 2,54  | 0,98  | 1,27  | 0,91  | 2,52  | 8,63  | 16,4  | 8,73  | 11,29 | 0,27  | 8,33  | 4,42  | 4,27  |      |
| Sesquiterpènes hydrocarbonés |      | 4,25  | 5,2   | 0     | 8,34  | 6,74  | 4,99  | 11,97 | 3,12  | 5,86  | 3,72  | 2,45  | 3,49  | 2,25  | 10,34 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 3,64  | 3,64  |      |
| Alcane                       |      | 26,85 | 18,54 | 24,89 | 10,76 | 24,42 | 29,74 | 9,39  | 20,75 | 19,17 | 17,75 | 33,99 | 37,75 | 47,74 | 18,12 | 25,64 | 10,88 | 12,57 | 13,52 | 16,27 | 10,63 | 21,47 | 10,12 |      |
| Acide gras                   |      | 24,8  | 23,67 | 18,75 | 13,67 | 10,05 | 9,32  | 12,7  | 11,1  | 13,82 | 8,55  | 21,99 | 18,82 | 13,39 | 2,41  | 35,07 | 31,31 | 34,35 | 31,79 | 49,41 | 51,77 | 21,84 | 13,49 |      |
| Acétals                      |      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1,77  | 0,62  | 1,53  | 0,53  | 0,36  | 1,34  | 0,31  | 0,57  |      |
| Furan                        |      | 0     | 0,53  | 0,79  | 1,28  | 1,06  | 0     | 1,31  | 1,86  | 0,63  | 1,01  | 0,36  | 0     | 0     | 0     | 10,15 | 0,65  | 1,77  | 0     | 0,89  | 0,65  | 1,15  | 2,20  |      |
| Autres                       |      | 0,34  | 0     | 5,09  | 0     | 0     | 1,87  | 2,55  | 0,89  | 0     | 0,65  | 2,55  | 0,27  | 0,57  | 0     | 3,89  | 3,9   | 2,47  | 2,52  | 5,76  | 1,22  | 1,73  | 1,81  |      |

La comparaison du profil chimique des huiles essentielles de *C. spinosa* des populations issues de plusieurs régions, montre une différence notable dans la composition chimique de ces huiles. L' $\alpha$ -pinene représente le composé majoritaire de l'huile de la population de Beni Aziz avec une teneur de 12,66%, ce composé est présent avec des pourcentages importants dans les populations de Kherrata, Tezi n'Bechar et Aftis, alors qu'il est faiblement représenté ou absent dans le reste des populations.

Egalement, le  $\beta$ -pinene on le retrouve avec des teneurs importantes dans les huiles de Kherrata, Beni Aziz et Tezi n'Bechar, alors qu'il est faiblement présent dans les huiles d'Aftis et Ait Allouane, tandis qu'il est absent dans les reste des huiles. Le  $p$ -cymene-2,5-dimethoxy abondant dans les huiles de 6 populations (Djemila, Dehamcha, Ferdjioua, Zeghaia, Ain Sebt et Ain El Kbira), il absent des huiles du reste des populations. Le phytol acetate-E présent avec une teneur de 8,56% dans l'huile d'Amoucha, il est représenté dans les huiles de Kherrata et Tizi N'Bechar par des pourcentages faibles (0,45 et 0,93%) alors qu'il est absent dans le reste des huiles.

Dans cette composition chimique on constate la prédominance des acides gras (Figure 18) avec une teneur moyenne de  $21,84 \pm 13,49\%$ , cette fraction est dominée par deux composants, l'acide hexadécanoïque et l'acide linoléique.

Les alcanes représentent la deuxième classe avec un pourcentage moyen de  $21,47 \pm 10,12\%$  parmi ces composants on a l'eicosane, le tetracosane-n et le pentacosane-n. La troisième famille chimique est représentée par les aldéhydes, représentant un pourcentage moyen de  $18,17 \pm 8,67\%$ . Cette famille est dominée par le nonanal-n et le decanal-n.

Les monoterpènes oxygénés avec une moyenne de  $6,26 \pm 5,12\%$  sont représentés par l'isopulegyl acetate et le geranyl acetone. Les alcools sont présents avec une moyenne de  $5,20 \pm 4,22\%$  représenté principalement par le n-dodecanol et le  $\beta$ -anisyl alcohol. Ensuite, ce sont Les monoterpènes hydrocarbonés représentés par un pourcentage de  $5,17 \pm 9,14\%$  et avec le l'abondance de l' $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene et le  $p$ -cymène. Les sesquiterpènes oxygénés comme le  $\beta$ -ionone sont présent avec une moyenne de  $4,42 \pm 4,27\%$ .

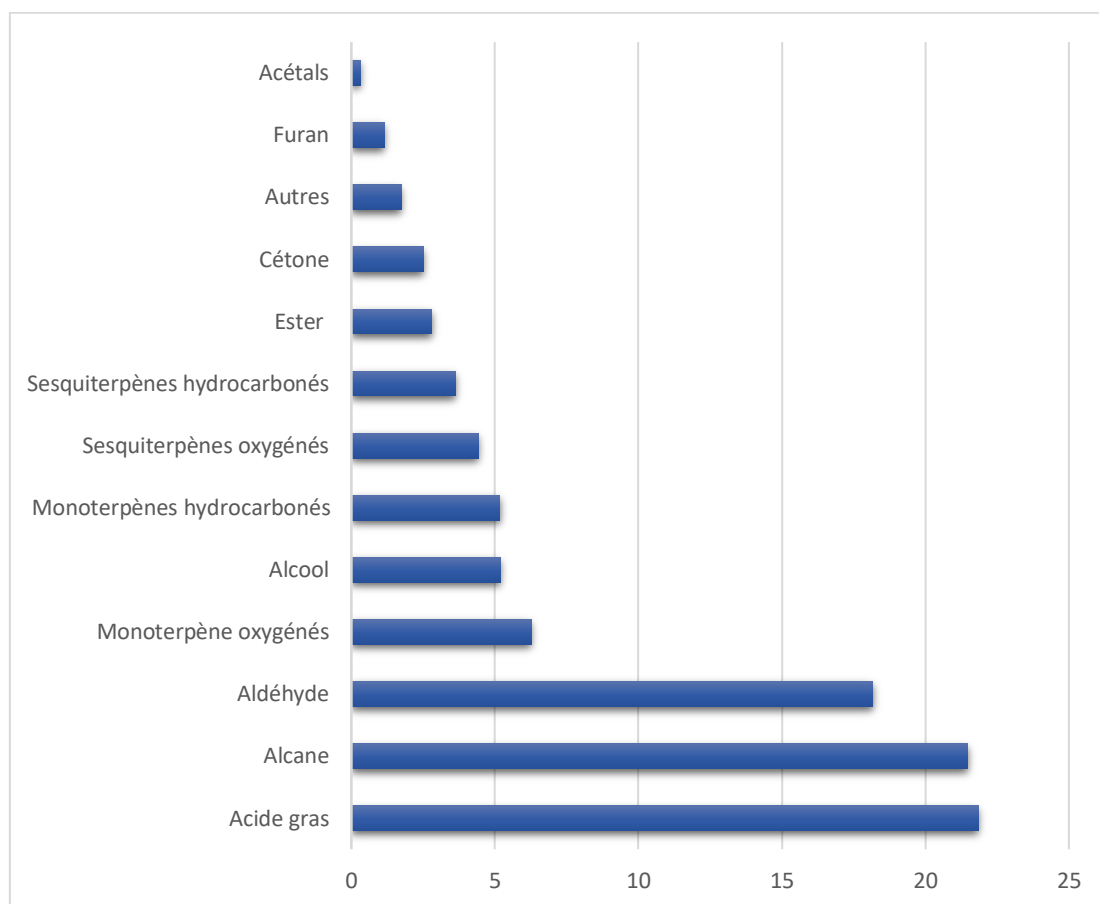


Figure 18 : Classes chimiques de l'huile essentielle de *C. spinosa*

Les sesquiterpènes hydrocarbonés comme l'E-caryophyllène sont également présent dans les huiles avec des pourcentages de  $3,64 \pm 3,64\%$ .

Les esters sont présent avec une moyenne de  $2,80 \pm 3,15 \%$  formé essentiellement par le méthyl acetate et le phytol acetate. En suite les cétones ( $2,50 \pm 2,80 \%$ ) comme le 2-undécanone et le 2-tridécanone sont aussi présent dans l'huile. Les classes des Acétals et des Furans sont très minoritaires dans les HEs du *C. spinosa*.

### 3- Analyse en composantes principales (ACP)

Les HEs des populations du *C. spinosa* présentent des variations qualitatives et quantitatives. Pour mieux comprendre les relations entre les populations étudiées, une analyse statistique des données est réalisée, chaque composé est considéré comme une variable quantitative à expliquer. Seuls les composants chimiques ayant une teneur supérieure à 0,5% sont pris en compte dans l'analyse en composantes principales (Tableau 8).

Tableau 8 : Composants utilisés dans les analyses statistiques

| Code | Composant                   | Code | Composant          |
|------|-----------------------------|------|--------------------|
| V1   | $\alpha$ -Pinene            | V17  | Endo-Arbozol       |
| V2   | $\beta$ -Pinene             | V18  | Geranyl acetone    |
| V3   | Pentyl furan<2->            | V19  | n-Dodecanol        |
| V4   | n-Octanal                   | V20  | $\beta$ -Ionone(E) |
| V5   | $\beta$ -Phellandrene       | V21  | Hexadecanoic acid  |
| V6   | n-Octanol                   | V22  | Eicosane           |
| V7   | n-Nonanal                   | V23  | Linoleic acid      |
| V8   | Butanoate 3M 2butenyl, 2M   | V24  | Phytol acetate E   |
| V9   | n-Decanal                   | V25  | n-Tricosane        |
| V10  | Cyclocitral<beta->          | V26  | n-Tetracosane      |
| V11  | Anisyl alcohol beta         | V27  | n-Pentacosane      |
| V12  | Isopulegyl acetate          | V28  | Octacosane         |
| V13  | Undicanone 2                | V29  | Heptacosane        |
| V14  | $\rho$ Cymene-2,5-dimethoxy | V30  | Nonacosane         |
| V15  | Duprezianene alpha          | V31  | Dotriacontane      |
| V16  | Sesquithujene               | V32  | Tetratriacontane   |

### 3-1- Etude des variables

#### 3-1-1 Variabilité des composants chimiques

La composition de l'huile essentielle du *C. spinosa* présente une différence notable, ainsi les composants identifiés montrent une grande variabilité interspécifique. L'analyse statistique (Box whisker) montre que les composants majoritaires des huiles essentielles des populations de *C. spinosa* présentent une importante variabilité interspécifique (Figure 19). L'acide hexadécanoïque avec une moyenne de  $19,82 \pm 13,97\%$  est le composant qui présente le plus de variation au sein des populations, suivi par le n-nonanal  $13,97 \pm 7,50\%$ , le  $\rho$ -cymene-2,5-dimethoxy- ( $2,68 \pm 4,99\%$ ) et le n-heneicosane avec ( $2,49 \pm 4,94\%$ ).



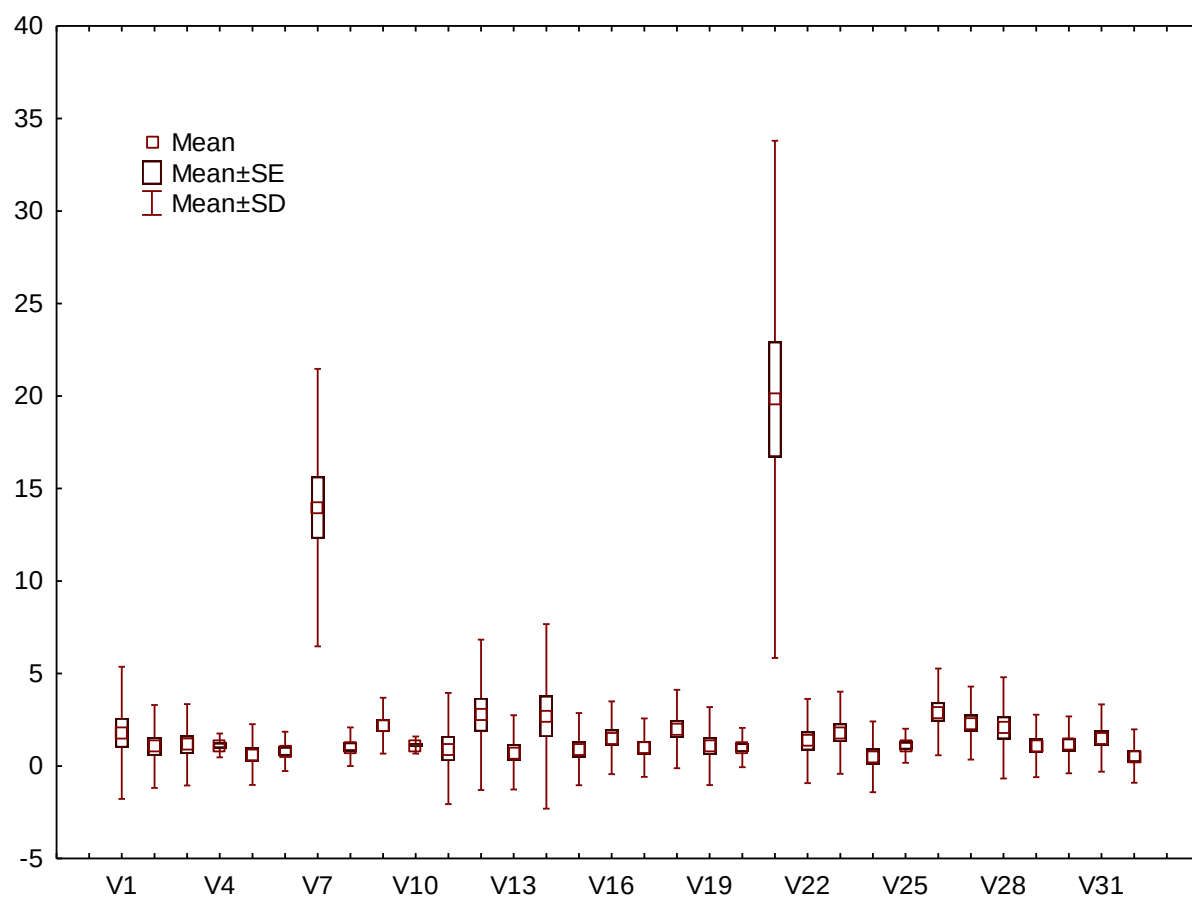


Figure 19 : Variation de la concentration des composés majoritaires

### 3-1-2 Matrice de corrélation

La matrice de corrélation montre que les composants chimiques du *C. spinosa* sont faiblement corrélés avec un pourcentage de 36,53% (Tableau 9).

Tableau 9 : Matrice de corrélation des composants de l'huile essentielle de *Capparis spinosa* L.

|     | V1    | V2    | V3    | V4    | V5    | V6    | V7    | V8    | V9    | V10   | V11   | V12   | V13   | V14   | V15   | V16   | V17   | V18   | V19   | V20   | V21   | V22   | V23   | V24   | V25   | V26   | V27   | V28   | V29   | V30   | V31  | V32  |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| V1  | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V2  | 0,96  | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V3  | -0,24 | -0,24 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V4  | -0,72 | -0,74 | -0,07 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V5  | 0,89  | 0,80  | -0,19 | -0,59 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V6  | -0,14 | -0,14 | -0,11 | 0,38  | -0,20 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V7  | -0,61 | -0,63 | -0,25 | 0,86  | -0,54 | 0,45  | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V8  | 0,22  | 0,14  | -0,27 | -0,09 | 0,16  | 0,61  | 0,00  | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V9  | -0,51 | -0,48 | 0,75  | 0,34  | -0,46 | -0,09 | 0,22  | -0,43 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V10 | -0,51 | -0,58 | 0,14  | 0,38  | -0,42 | 0,42  | 0,28  | 0,29  | 0,10  | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V11 | -0,13 | -0,16 | -0,05 | 0,22  | -0,12 | 0,34  | 0,27  | 0,27  | -0,05 | -0,01 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V12 | -0,11 | -0,09 | -0,11 | 0,17  | -0,20 | 0,55  | 0,34  | 0,49  | -0,05 | 0,41  | -0,23 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V13 | 0,44  | 0,33  | -0,15 | -0,30 | 0,49  | 0,03  | -0,25 | 0,27  | -0,33 | -0,29 | -0,12 | -0,26 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V14 | -0,28 | -0,27 | 0,28  | 0,12  | -0,21 | -0,42 | -0,04 | -0,57 | 0,48  | 0,05  | -0,18 | -0,39 | -0,21 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V15 | -0,15 | -0,19 | -0,07 | 0,18  | -0,13 | 0,29  | 0,22  | 0,19  | -0,13 | 0,05  | 0,74  | -0,34 | 0,25  | -0,26 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V16 | -0,11 | -0,11 | -0,13 | 0,14  | -0,20 | 0,39  | 0,34  | 0,50  | -0,10 | 0,35  | -0,10 | 0,90  | -0,18 | -0,44 | -0,15 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V17 | -0,33 | -0,31 | 0,11  | -0,03 | -0,25 | -0,47 | -0,11 | -0,45 | 0,09  | 0,09  | -0,21 | -0,35 | -0,24 | 0,30  | -0,31 | -0,40 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V18 | -0,27 | -0,28 | -0,08 | 0,21  | -0,21 | 0,23  | 0,29  | 0,10  | -0,12 | 0,53  | -0,10 | 0,21  | -0,06 | -0,29 | 0,31  | 0,23  | 0,06  | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V19 | -0,27 | -0,25 | 0,05  | 0,02  | -0,20 | -0,40 | 0,03  | -0,54 | 0,25  | 0,01  | -0,17 | -0,37 | -0,20 | 0,75  | -0,25 | -0,42 | 0,50  | -0,28 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V20 | -0,28 | -0,30 | -0,11 | 0,29  | -0,26 | 0,36  | 0,47  | 0,38  | -0,14 | 0,45  | 0,09  | 0,55  | -0,11 | -0,53 | 0,30  | 0,70  | -0,19 | 0,78  | -0,51 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V21 | -0,43 | -0,38 | 0,24  | 0,23  | -0,38 | -0,33 | -0,10 | -0,53 | 0,39  | 0,01  | -0,09 | -0,45 | -0,23 | 0,62  | -0,21 | -0,51 | 0,51  | -0,40 | 0,61  | -0,62 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V22 | 0,20  | 0,12  | 0,05  | -0,29 | 0,28  | -0,34 | -0,08 | -0,12 | 0,08  | -0,20 | -0,15 | 0,07  | 0,15  | -0,09 | -0,20 | 0,15  | 0,05  | -0,13 | -0,12 | 0,02  | -0,18 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V23 | 0,09  | 0,16  | -0,23 | -0,18 | -0,05 | -0,03 | -0,07 | 0,21  | -0,29 | -0,27 | 0,00  | 0,04  | 0,31  | -0,46 | 0,29  | 0,19  | -0,10 | 0,23  | -0,44 | 0,35  | -0,42 | -0,15 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V24 | -0,02 | -0,02 | -0,14 | 0,04  | -0,03 | 0,18  | -0,07 | 0,33  | -0,18 | 0,00  | 0,47  | -0,17 | -0,07 | -0,15 | 0,26  | -0,12 | -0,17 | -0,26 | -0,14 | -0,18 | 0,06  | -0,15 | -0,16 | 1,00  |       |       |       |       |       |       |      |      |
| V25 | 0,31  | 0,35  | -0,35 | -0,18 | 0,23  | 0,10  | 0,01  | 0,27  | -0,42 | -0,29 | -0,10 | 0,32  | 0,15  | -0,68 | 0,01  | 0,35  | -0,27 | 0,17  | -0,64 | 0,37  | -0,70 | 0,18  | 0,64  | 0,14  | 1,00  |       |       |       |       |       |      |      |
| V26 | -0,08 | 0,00  | 0,79  | -0,25 | -0,08 | -0,23 | -0,48 | -0,37 | 0,61  | 0,00  | -0,17 | -0,23 | -0,14 | 0,32  | -0,22 | -0,31 | 0,27  | -0,17 | 0,00  | -0,36 | 0,36  | 0,12  | -0,13 | -0,08 | -0,24 | 1,00  |       |       |       |       |      |      |
| V27 | 0,38  | 0,42  | -0,35 | -0,23 | 0,28  | 0,21  | -0,09 | 0,33  | -0,48 | -0,30 | 0,13  | 0,08  | 0,21  | -0,67 | 0,27  | 0,03  | -0,28 | 0,21  | -0,63 | 0,23  | -0,64 | -0,04 | 0,63  | 0,26  | 0,88  | -0,21 | 1,00  |       |       |       |      |      |
| V28 | -0,36 | -0,34 | 0,54  | 0,09  | -0,29 | -0,43 | -0,19 | -0,58 | 0,66  | 0,03  | -0,22 | -0,34 | -0,29 | 0,60  | -0,33 | -0,45 | 0,47  | -0,41 | 0,55  | -0,61 | 0,80  | 0,00  | -0,32 | -0,14 | -0,55 | 0,63  | -0,54 | 1,00  |       |       |      |      |
| V29 | 0,07  | 0,18  | -0,21 | -0,30 | -0,23 | -0,13 | -0,13 | -0,03 | -0,22 | -0,34 | -0,16 | -0,07 | 0,20  | -0,20 | -0,02 | -0,04 | 0,31  | 0,07  | -0,09 | 0,04  | -0,05 | 0,03  | 0,59  | -0,13 | 0,36  | -0,02 | 0,36  | -0,17 | 1,00  |       |      |      |
| V30 | 0,21  | 0,12  | -0,18 | -0,13 | 0,17  | 0,07  | -0,06 | 0,22  | -0,31 | 0,02  | 0,41  | -0,14 | -0,03 | -0,29 | 0,50  | -0,13 | -0,34 | 0,14  | -0,16 | 0,08  | -0,27 | -0,01 | -0,10 | 0,50  | 0,17  | -0,34 | 0,40  | -0,30 | -0,18 | 1,00  |      |      |
| V31 | 0,32  | 0,39  | -0,16 | -0,24 | 0,45  | 0,02  | -0,14 | 0,14  | -0,25 | -0,33 | -0,09 | 0,07  | 0,09  | -0,23 | -0,09 | 0,09  | -0,22 | -0,04 | -0,01 | 0,04  | -0,31 | -0,18 | 0,25  | -0,05 | 0,27  | -0,23 | 0,24  | -0,25 | -0,19 | -0,08 | 1,00 |      |
| V32 | 0,42  | 0,53  | -0,16 | -0,31 | 0,50  | 0,19  | -0,33 | 0,22  | -0,29 | -0,20 | -0,02 | 0,05  | 0,08  | -0,21 | -0,11 | 0,01  | -0,24 | -0,07 | -0,20 | -0,12 | -0,19 | -0,12 | 0,04  | 0,18  | 0,18  | 0,09  | 0,22  | -0,24 | -0,21 | -0,17 | 0,73 | 1,00 |

(Corrélation significative  $\text{cor.} \geq 0,306$  ; Corrélation hautement significative  $\geq 0,432$ )

### 3-2 Cercle des corrélations

La représentation graphique du plan formé par les deux premiers axes principaux, plan 1x2 (Figure 20) montre que l'ensemble des composants d'huiles essentielles contribuent fortement à la formation des axes.

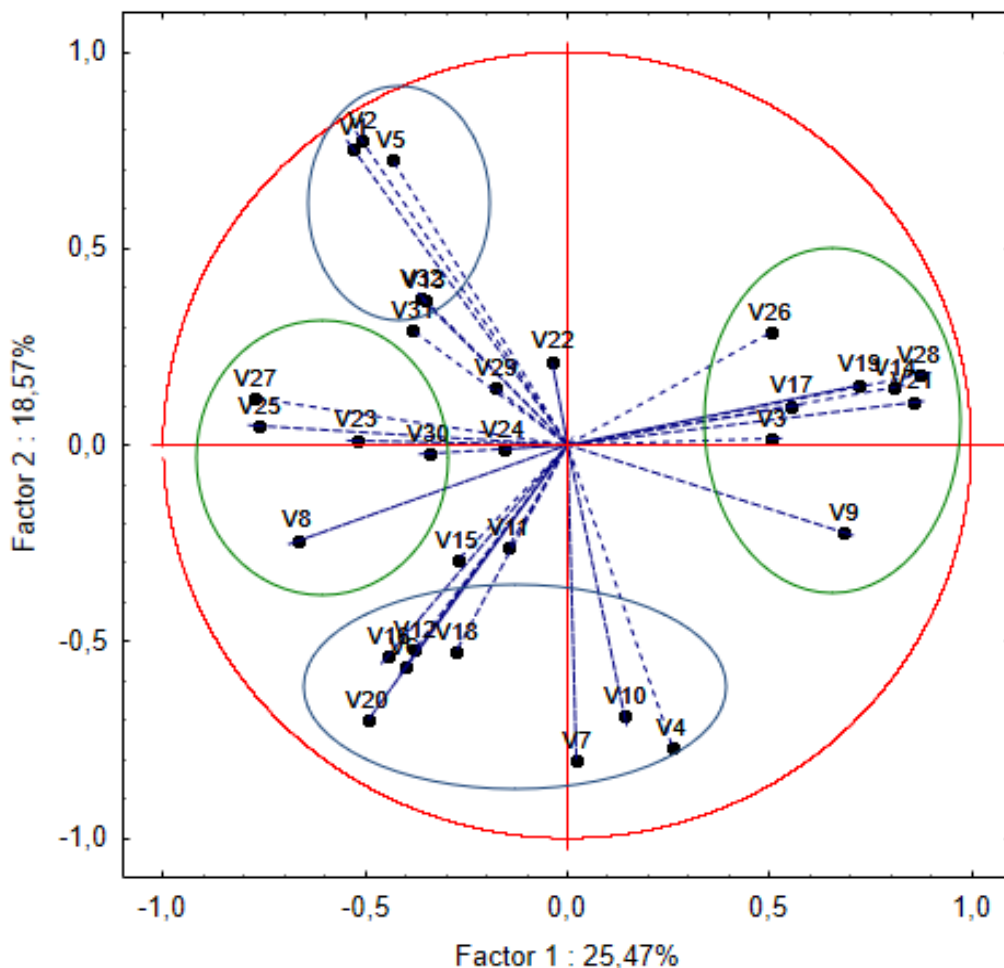


Figure 20 : Cercle des corrélations, projection des variables sur le plan (1x2)

La partie positive de l'axe 1 est expliquée par le groupe des variables: Pentyl furan-2 (V3), n-decanal (V9), cymene-2,5-dimethoxy-para (V14), endo-arbozol (V17), n-dodecanol (V1), hexadecanoic acid (V21), n-tetracosane (V26) et octacosane (V28) ; alors que la partie négative du même axe regroupe les variables butanoate 3méthyl 2butenyl, 2methyl (V8), linoleic acid (V23), n-tricosane (V25), n-pentacosane (V27), et dotriacontane (V31).

La partie positive de l'axe 2 est expliquée par le groupe des variables :  $\alpha$ -pinene (V1),  $\beta$ -pinene (V2),  $\beta$ -phellandrene (V5), Undicanone 2 (V13) et Tetratriacontane (V32).

L'axe 2 dans sa partie négative est caractérisé par le groupe des variables : n-octanal (V4), n-octanol (V6), n-nonanal (V7),  $\beta$ -cyclocitral (V10), Sesquithujene (V16), Geranyl acetone (V18) et  $\beta$ -ionone-(E) (V20).

La partie positive de l'axe 3 est expliquée par le groupe des variables :  $\beta$ -anisyl alcohol (V11),  $\alpha$ -duprezianene (V15), Phytol acetate E (V24) et Nonacosane (V30).

Par contre sa partie négative est expliquée par le groupe des variables : Isopulegyl acetate (V12), Eicosane (V22) et Heptacosane (V29) (Figure 21).

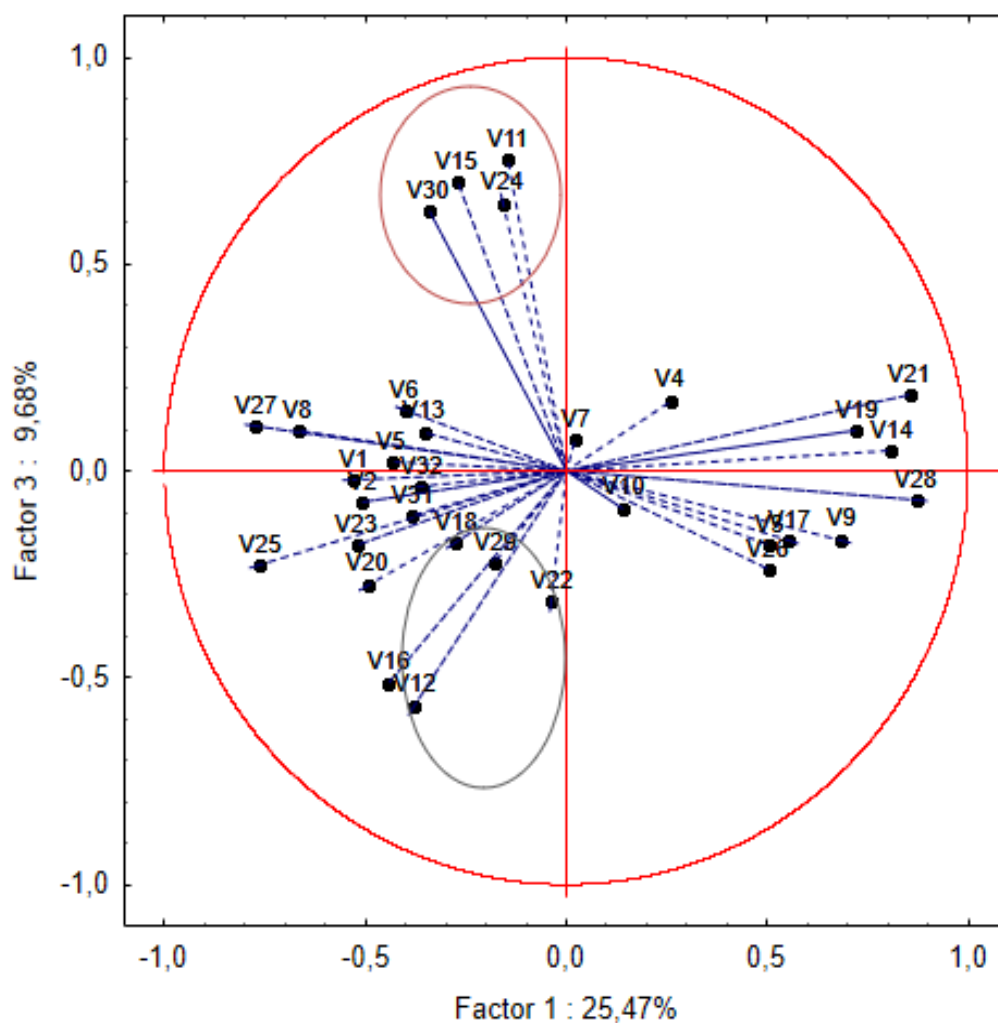


Figure 21 : Cercle des corrélations, projection des variables sur le plan (1x3)

### 3-3 Etude des populations du *C. spinosa*

L'analyse statistique montre que les populations sont réparties sur les trois premiers axes. La superposition des individus (populations) sur le plan 1x2 (Figure 22) montre que les populations de Ferdjioua, Djemila, Zeghaia, Dehamcha, Ain El Kbira et Ain Sebt sont séparées du reste des populations. Ces populations localisées sur la partie positive de l'axe 1, sont caractérisées par le 2-pentyl furan, n-decanal, p-cymene-2,5-dimethoxy-, endo-arbozol, n-dodecanol, hexadecanoic acid, n-tetracosane et l'octacosane. Dans la partie négative de l'axe 1 se regroupent les populations des Bibans, Aftis, Beni Fouda, et Ait Allouane qui sont caractérisées par le butanoate 3méthyl 2butenyl, Methyl, l'acide linoléique, le n-tricosane, le n-pentacosane et le dotriacontane.

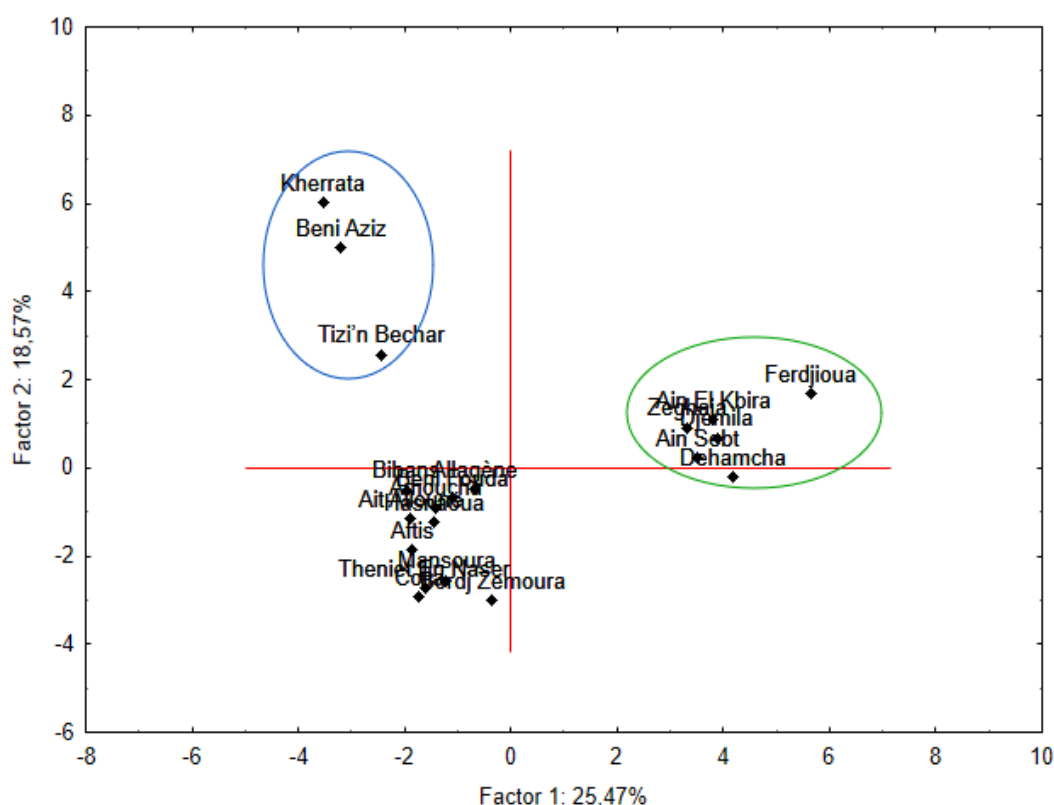


Figure 22 : Projection des populations de *C. spinosa* sur le plan (1x2).

Dans la partie positive de l'axe 2, on retrouve les populations de Tizi N'Bechar, Kherrata et Beni Aziz, ces populations se caractérisent par l' $\alpha$ -pinene, le  $\beta$ -pinene, le  $\beta$ -phellandrene, le 2-undicanone et le tetratriacontane. Tandis que la partie négative du même axe réunit les populations de Theniet En-Naser, Bordj Zemoura et Colla, elles sont marquées par les composants n-octanal, n-octanol, n-nonanal,  $\beta$ -cyclocitral, sesquithujene, geranyl acetone et  $\beta$ -ionone-(E).

La représentation des populations du *Capparis spinosa* sur le plan 1x3, issu de l'ACP (Figure 23), montre que les populations d'Amoucha et Mansoura sont situées dans la partie positive de l'axe 3, ces deux populations sont caractérisées par le  $\beta$ -anisyl alcohol, l' $\alpha$ -duprezianene, le phytol acetate-E et le nonacosane.

La partie négative de l'axe 3, regroupent les populations d'Allaghen et Hasnaoua ces populations sont caractérisées par l'isopulegyl acetate, l'eicosan et le heptacosane.

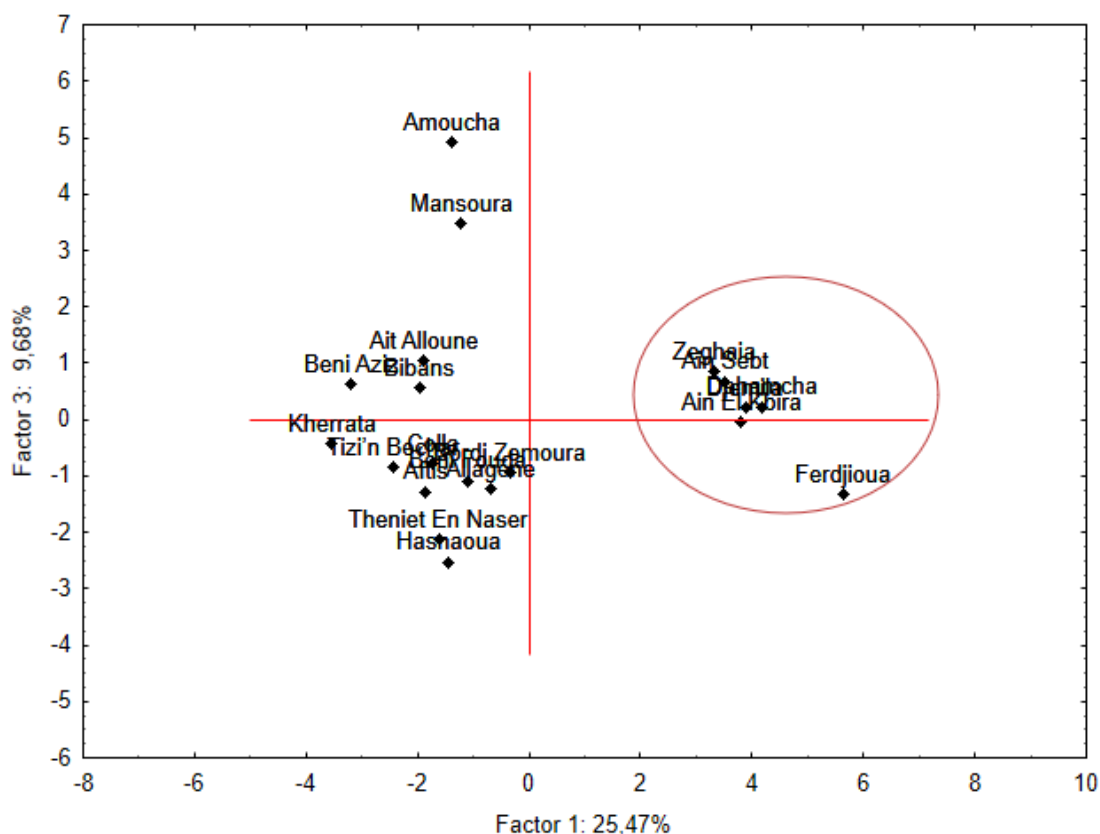


Figure 23 : Projection des populations de *C. spinosa* sur le plan (1x3).

Pour mieux caractériser les populations qui forment un nuage de point dans l'espace, une projection spatiale tridimensionnelle des populations du *C. spinosa*, basée sur les trois principaux axes (Figure 24), montre que les groupes des populations ne sont pas bien distinct. On remarque que le groupe de Tizi'n Bechar, Kherrata, Beni Aziz et le groupe des populations de Ferdjioua, Djemila, Zeghaia, Dehamcha, Ain El Kbir et Ain Sebt sont plus ou moins séparés du reste de populations.

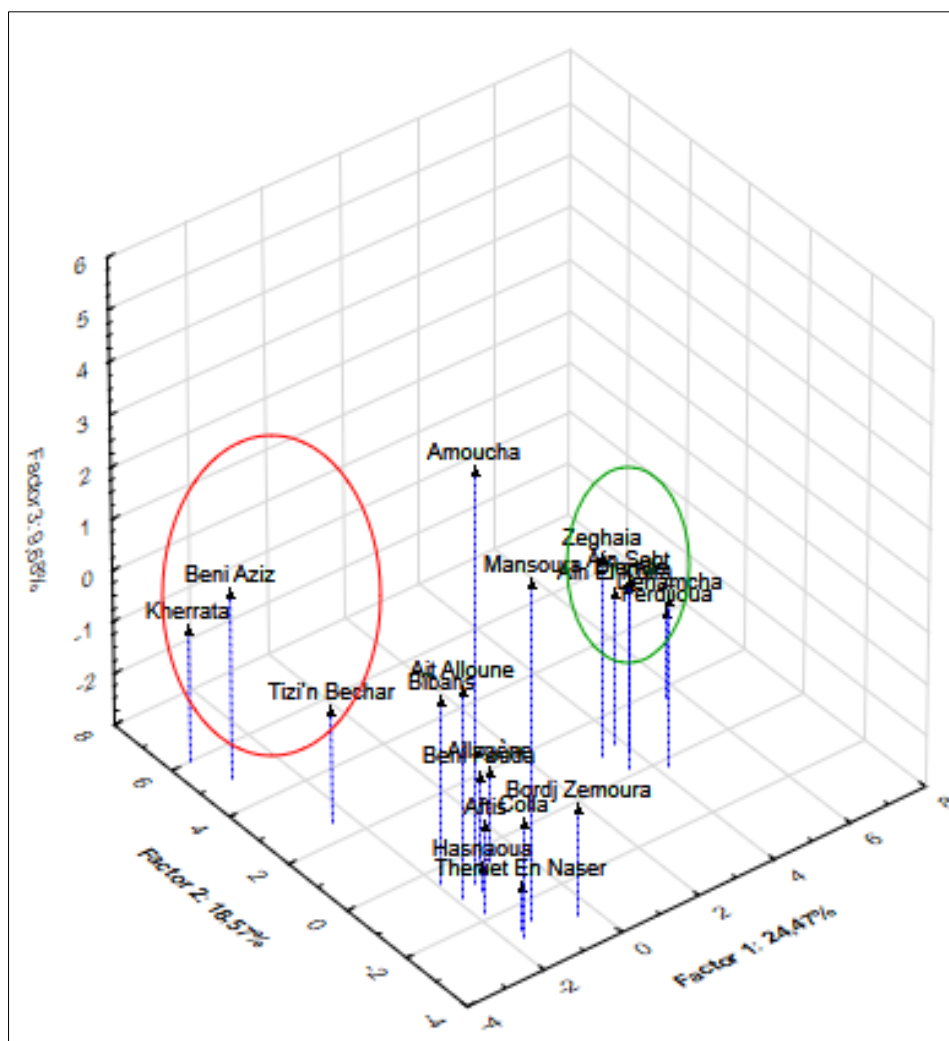


Figure 24 : Projection spatiale des populations de *C. spinosa*

### 5-Analyse UPGMA

Pour mettre en évidence les relations entre les populations de *C. spinosa* et d'identifier les groupes homogènes une analyse de cluster UPGMA basée sur la distance du linkage (City-block Manhattan) est réalisée, cette analyse confirme les résultats issus de l'ACP et sépare les populations en deux clades bien distincts (Figure 25). La séparation des populations en clusters indique la présence de différence dans la composition chimique des huiles essentielles des populations de cette espèce.

La première clustration sépare le groupe des populations (Ferdjioua, Djemila, Zeghaia, Dehamcha, Ain El Kbir et Ain Sebt) du reste des populations. Cette séparation est basée sur l'acide hexadécanoïque comme composant majoritaire et la présence

particulière du *p* cymene-2,5-dimethoxy dans la composition chimique des huiles de ces populations et son absence dans les autres populations.

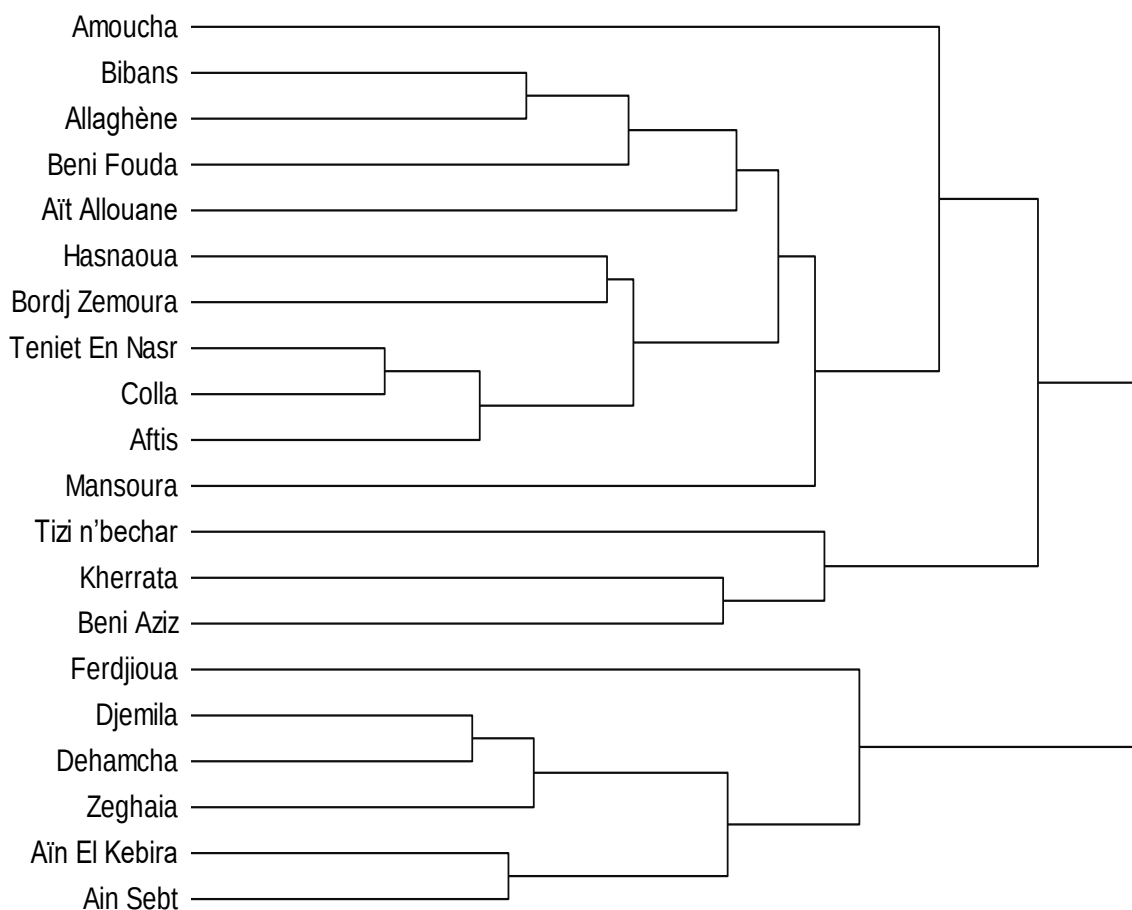


Figure 25 : UPGMA cluster des populations de *C. spinosa*.

Cette première clustration est séparé en trois sous clades, le 1<sup>er</sup> est formée par la population de Ferdjioua qui se sépare du reste des populations par la présence de taux élevés de tetracosane-n (11.72%), Pentyl furan-2 (10.15%) et d'octacosane (8.52%), ces composés sont faiblement représentés dans les autres populations.

Le deuxième sous clade, subdivise les populations en deux groupes ; le premier rassemble les populations de (Ain El Kbira et Ain Sebt), qui sont caractérisées par l'octacosane. La deuxième subdivision, regroupant les populations de Djemila, Zeghaia et Dehamcha, qui est caractérisée par des taux importants de dodecanol-n.

La deuxième clustration regroupe 14 populations elle est divisés en deux sous clades, le premier regroupe les populations de Beni Aziz, Kherrata et Tizi'n Bechar,



cette séparation est marquée par la présence de deux composées  $\alpha$ -pinene et  $\beta$ -pinene. Le second sous clades caractérisé par le n-nonanal, dont la population d'Amoucha se sépare du lot des populations par la présence du phytol acetate E. Le reste des populations sont séparées et caractérisées par l'isopulegyl acetate.

Sur la base de ces clustration plusieurs chémotypes sont identifiés dans l'huile essentielle du *C. spinosa* (Tableau 10).

Tableau 10 : Chémotypes de *C. spinosa*

| Chémotypes           |                             |                               | Populations                          |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| acide hexadécanoïque | $\rho$ cymene-2,5-dimethoxy | n-tetracosane, pentyl furan-2 | Ferdjioua                            |
|                      |                             | octacosane,                   | Ain El Kbira et Ain Sebt             |
|                      |                             | n-dodecanol                   | Zeghaia, Dehamcha Djemila            |
| $\alpha$ -pinene     | $\beta$ -pinene.            | n-pentacosane                 | Beni Aziz, Kherrata et Tizi'n Bechar |
| n-nonanal            | isopulegyl acetone          | phytol acetate E.             | Amoucha                              |
|                      |                             | acide linoléique              | Bibans, Allaghen et Beni Fouda       |
|                      |                             | geranyl acetone.              | Ait Allouane                         |
|                      |                             | n-decanal                     | Hasnaoua et Bordj Zemoura            |
|                      |                             | sesquithujene                 | Theniet En Naser, Colla et Aftis     |
|                      |                             | $\beta$ -anisyl alcohol       | Mansoura                             |

## Discussion

Les rendements en HEs obtenus dans cette étude sont similaires à ceux obtenus sur des échantillons d'Iran avec des valeurs de 0,02 à 0,9% selon la partie de la plante (Afsharypuor *et al.*, 1998). Les mêmes résultats sont obtenus en Turquie (0,02 - 0,081%) (Ozcan et Chalchat, 2007) et en Croatie (0,044%) (Kulisic-Bilusic *et al.*, 2010). Les populations de Jordanie ont données des rendements très faibles avec un pourcentage de 0,067% (Muhaidat *et al.*, 2013). L'hydro-distillation des feuilles de *C. spinosa* de Syrie a donné un rendement en HE de 0,052% (El-Naser, 2016). Le rendement des populations marocaines en HE, à partir des feuilles, est plus élevé 0,3% (Fadili *et al.*, 2017).

Ces variations de rendement en huile essentielle de *C. spinosa* peuvent être attribuées à plusieurs facteurs, dont la période de récolte (Sefidkon *et al.*, 2001; Vekiari *et al.*, 2002), l'origine géographiques (pays), l'altitude, le climat, ainsi au temps de séchage et les techniques d'extraction des huiles essentielles (Curado *et al.*, 2006 ; Kelen et Tepe, 2008).

La composition chimique des huiles des populations du *C. spinosa* étudiées est totalement différente de celle mentionnée dans la littérature, en Turquie (Ozcan et Chalchat, 2007 ; Aliyazicioglu *et al.*, 2015), en Jordanie (Muhaidat *et al.*, 2013), en Syrie (El-Naser, 2016) en Iran (Afsharypuor *et al.*, 1998), en Croatie (Kulisic-Bilusic *et al.*, 2010), au Maroc (Fadili *et al.*, 2017) et en Italie (Mollica *et al.*, 2018).

L'analyse chromatographique des huiles de *C. spinosa* a dévoilé que l'acide hexadecanoïque est le composant majoritaire des huiles des populations étudiées, avec une moyenne de  $19,82 \pm 13,97\%$ ; des résultats semblables sur le câprier ont été signalés par Manikandaselvi et Brindha (2014) en Inde, où ils ont pu identifier, à partir de l'extrait chloroforme l'acide hexadecanoïque comme composant majoritaire avec un taux de 57,8%. L'analyse de l'extrait méthanolique des fruits de *C. spinosa*, du Nord de la Tunisie a montrée, que l'acide palmitique est majoritaire avec un pourcentage de 26,25% (Rajhi *et al.*, 2019). Alors que ce composé est faiblement représenté dans l'huile des populations d'Irak (4,7%) (Afsharypuor *et al.*, 1998) et de Syrie (2,45%) (El-Naser, 2016).

L'analyse chimique des huiles essentielles du *C. spinosa* d'Iran a montré une différence dans la composition des différentes parties de la plante. L'huile des feuilles

est caractérisée par le thymol (26.4%), l'Isopropyl isothiocyanate (11%), le 2-Hexenal (10.2%) et du butyl isothiocyanate (6.3%), alors que l'huile des fruits est composée principalement d'isopropyl isothiocyanate (52.2%) et de Methyl isothiocyanate (41.6%), par contre l'huile des racines contient du Methyl isothiocyanate (53.5%) et d'isopropyl isothiocyanate (31.4%).

Au sein d'une même espèce, la composition de l'HE des divers individus peut présenter des profils chimiques différents, par exemple pour le genre *Mentha* les basses températures favorisent la formation de menthol alors que les périodes tempérées favorisent la formation du mentho-furane (Bruneton, 1999).

Alors que une étude de Oussou *et al.* (2008) montre que la période de récolte joue un rôle très important dans la composition des huiles par exemple la composition chimique de l'huile essentielle des fleurs de *Lippia multiflora* varie considérablement, la teneur en géraniol et en néral, elle est de 1,1% et 0,8% au mois de'octobre, au mois de décembre elle passe à 37,8% et 25,7% respectivement.

## 2- Résultats microbiologiques

L'activité antibactérienne des HEs des populations de *C. spinosa* a été évaluée par la méthode de diffusion en disque, sur neuf souches bactériennes et deux antibiotiques (témoin positif). Les résultats sont exprimés par la mesure de la moyenne du diamètre des halos d'inhibition (Tableau 11).

Les neuf souches bactériennes testées ont montrées une sensibilité élevée aux antibiotiques. Les effets des HEs des différentes populations de *C. spinosa* testées sur les souches bactériennes révèlent des activités variables, selon les dilutions des huiles et les espèces bactériennes utilisées. L'action des huiles à la dilution 1/2 est la plus efficace contre toutes les espèces bactériennes testées.

*Escherichia coli* a montré une résistance à l'encontre de la majorité des huiles des populations et pour toutes les dilutions testées. Les huiles qui ont montré une activité antibactérienne contre *E. coli*, à la dilution de, sont celles des populations de Colla avec un diamètre d'inhibition moyen de  $11,33 \pm 1,04$  mm, de Beni Azize ( $10,16 \pm 0,28$  mm) et l'huile de Mansoura avec un diamètre de  $9,5 \pm 1$  mm.

La majorité des huiles testées ont exercé un pouvoir antimicrobien très important et même plus supérieure que celui des antibiotiques sur *Staphylococcus aureus* particulièrement les huiles diluées à 1/2 des populations de Tizi N'Bechar avec un diamètre d'inhibition de 49 mm, Colla ( $44,33 \pm 1,52$ ) Ain El Kbira ( $42,33 \pm 2,51$ ), Djemila ( $40,33 \pm 0,57$ ), Ferdjioua ( $42,66 \pm 1,52$ ), Ain Sebt ( $42,5 \pm 1,32$ ) et Zeghaia ( $42 \pm 2,64$ ). Par contre une faible activité, des huiles des populations de Tizi N'Bechar et Colla, a été observée contre *S. aureus* à la dilution 1/10. Les huiles de toutes les populations étudiées présentent une activité contre *Staphylococcus aureus* MRSA particulièrement l'huile de Djemila (Figure 26).

La souche *Bacillus cereus* est très sensible à l'huile des populations d'Allaghane et Ain Sebt avec un diamètre d'inhibition moyen de  $42,66 \pm 2,08$  mm. La bactérie *Pseudomonas aeruginosa* est très sensible à l'huile des populations de Djemila, Ain Sebt et Ain El Kbira et avec des diamètres d'inhibitions moyens de ( $42,66 \pm 2,51$ ,  $42,5 \pm 6,50$   $41,16 \pm 4,01$  et mm) respectivement.

*Salmonella enterica* est aussi sensible aux huiles testées surtout l'huile de la population de Djemila avec un diamètre de  $43 \pm 2$  mm et Ain El Kbira avec  $31,66 \pm 1,5$  mm.

Tableau 11 : Diamètres des zones d'inhibitions des huiles essentielles de *C. spinosa*

|               | Dilutions | <i>E. coli</i> | <i>S. aureus</i> | <i>K. pneumoniae</i> | <i>B. cereus</i> | <i>S. aureus</i> MRSA | <i>P. aeruginosa</i> | <i>S. enterica</i> | <i>P. mirabilis</i> | <i>E. faecalis</i> |
|---------------|-----------|----------------|------------------|----------------------|------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Bibans        | 1/2       | 0              | 11,17±0,9        | 17,5±0,5             | 24±1,73          | 10,5±0,5              | 35,16±1,04           | 23±2,64            | 8,5±0,5             | 14±0               |
|               | 1/5       | 0              | 8,67±0,76        | 10,42±0,38           | 12,67±0,58       | 8,5±0,5               | 0                    | 9 ±0               | 8±0                 | 11,33±1,15         |
|               | 1/10      | 0              | 7,17±0,29        | 7,5±0,5              | 10,5±0,5         | 7,33±0,29             | 0                    | 8,67±0,58          | 7,33±0,58           | 9,33±0,58          |
| Bordj zemoura | 1/2       | 0              | 35,5±0,5         | 10,67±0,29           | 24,33±0,58       | 14,16±0,76            | 17,16±1,26           | 14,33±0,58         | 9,5±0,5             | 14,33±0,58         |
|               | 1/5       | 0              | 18,67±3,78       | 9,75±0,25            | 13,33±0,58       | 9,5±0                 | 12,83±1,04           | 13,83±0,76         | 8,5±0,89            | 12,67±0,58         |
|               | 1/10      | 0              | 9±0,5            | 8,25±0,25            | 7,16±6,21        | 8,66±0,29             | 0                    | 10,66±0,29         | 7±0                 | 8,67±0,58          |
| Djemila       | 1/2       | 0              | 40,33±0,57       | 15±0,5               | 42±2             | 35,33±3,05            | 42,66±2,51           | 43±2               | 9,83±0,28           | 14±1               |
|               | 1/5       | 0              | 28,5±0,5         | 9,83±0,28            | 36,66±1,52       | 13,16±0,28            | 18,83±4,07           | 14±1               | 8,83±0,76           | 12,33±1,52         |
|               | 1/10      | 0              | 18,66±1,15       | 9,5±0,5              | 9,83±0,28        | 9,16±0,28             | 17 ±1                | 10,33±0,57         | 7±0                 | 9,33±0,57          |
| Dehamcha      | 1/2       | 0              | 13,66±1,44       | 10,5±0,5             | 25,33±1,52       | 10,16±0,28            | 28,33±2,92           | 12,66±0,6          | 8,33±1,15           | 14±1               |
|               | 1/5       | 0              | 9,33±0,28        | 8,75±0,75            | 12,33±2,08       | 8,83±0,28             | 15±0,5               | 11±0,5             | 7,66±0,57           | 11±1               |
|               | 1/10      | 0              | 8,33±1,04        | 7,5±0,5              | 10,33±0,57       | 7,33±0,28             | 0                    | 8,5±0,5            | 0                   | 8,66±0,57          |
| Beni Fouda    | 1/2       | 0              | 10,5±0,86        | 9,25±0,43            | 16,33± 1,15      | 10,16±1,25            | 0                    | 12,5±0,5           | 13,16±0,57          | 14,66±0,57         |
|               | 1/5       | 0              | 8,33±0,28        | 0                    | 12,33±0,57       | 8,5±0,5               | 0                    | 8±0                | 10,83±0,76          | 11,66±1,52         |
|               | 1/10      | 0              | 0                | 0                    | 9,66±0,57        | 7,5±0                 | 0                    | 7,66±0,28          | 9,16±0,28           | 9±1                |
| Colla         | 1/2       | 11,33±1,04     | 44,33±1,52       | 12,5±0,66            | 34,83±0,76       | 15,16±0,28            | 32,33±0,57           | 22,5±3,5           | 9±0                 | 14±1,73            |
|               | 1/5       | 0              | 11±0,5           | 8,5±0                | 12,66±0,57       | 10,66±0,28            | 12,5±1,5             | 12,16±0,28         | 7,33±0,57           | 12,33±1,5          |
|               | 1/10      | 0              | 10,16±0,57       | 0                    | 9,33±0,57        | 9,83±0,28             | 12,66±0,28           | 11±0,86            | 0                   | 8,5±0,5            |

|               |      |            |            |            |            |            |            |            |           |            |
|---------------|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Beni Aziz     | 1/2  | 10,16±0,28 | 12,66±1,25 | 12±0,5     | 34±1       | 10,2±0,57  | 16,66±1,52 | 10,5±1,32  | 10±0,5    | 14,33±0,57 |
|               | 1/5  | 0          | 12,16±0,28 | 0          | 15±0       | 8,5±0,5    | 7,83±0,76  | 8,16±0,28  | 10,5±1    | 13,33±0,57 |
|               | 1/10 | 0          | 11±0,5     | 0          | 13,33±1,52 | 7,2±0,28   | 0          | 7,66±0,28  | 7±0       | 8,66±0,57  |
| Amoucha       | 1/2  | 0          | 13,66±0,28 | 11,83±1,25 | 36,33±1,15 | 9,83±0,28  | 14±0       | 10,33±0,57 | 9,33±0,57 | 12,33±0,57 |
|               | 1/5  | 0          | 7,33±0,28  | 9,25±0,25  | 14,33±1,15 | 7,83±0,28  | 10,33±0,57 | 8,33±0,57  | 8,5±0,5   | 11,66±0,57 |
|               | 1/10 | 0          | 0          | 0          | 10,33±0,57 | 7,16±0,28  | 7,16±0,28  | 7,5±0,5    | 8,16±0,76 | 10,5±0,5   |
| Kherrata      | 1/2  | 0          | 32,66±2,5  | 0          | 23,33±0,57 | 12,7±0,28  | 9,16±0,28  | 10,83±0,76 | 8±0       | 14,33±1,15 |
|               | 1/5  | 0          | 12,88±1,75 | 0          | 11,66±0,57 | 8,8±0,28   | 0          | 9,5±0,5    | 7,16±0,28 | 13,33±0,57 |
|               | 1/10 | 0          | 0          | 0          | 9,66±0,57  | 7,7±0,28   | 0          | 8,33±0,57  | 0         | 9,33±1,15  |
| Hasnaoua      | 1/2  | 0          | 27,5±0,5   | 0          | 14,33±1,15 | 10,8±0,76  | 10,16±0,76 | 12,33±0,57 | 9,5±0,5   | 13,66±1,15 |
|               | 1/5  | 0          | 11,5±0,5   | 0          | 12,33±0,57 | 8,7±0,57   | 8±0        | 9,66±1,15  | 8,5±0,5   | 11,83±0,28 |
|               | 1/10 | 0          | 0          | 0          | 10,33±1,52 | 8,2±0,76   | 7,16±0,28  | 8,33±0,57  | 7±0       | 10,33±0,57 |
| Mansoura      | 1/2  | 9,5±1      | 21,33±1,52 | 11,5±0,5   | 29±1,73    | 10±0,5     | 14,33±1,15 | 12,16±0,76 | 10,5±0,5  | 14,5±0,5   |
|               | 1/5  | 0          | 11±0,5     | 0          | 14±1       | 8,5±0,5    | 8,5±0,5    | 11,16±0,76 | 8,16±0,76 | 11,66±0,57 |
|               | 1/10 | 0          | 7,5±0,5    | 0          | 10,33±0,57 | 7,16±0,28  | 0          | 9±0,5      | 8±0       | 9,16±0,76  |
| Allaghane     | 1/2  | 0          | 23,66±0,15 | 12,66±0,76 | 42,66±1,52 | 13,5±0,5   | 18,16±1,04 | 10,5±0,86  | 8,83±0,28 | 15±0       |
|               | 1/5  | 0          | 12,66±1,15 | 0          | 27,33±1,52 | 10±0,5     | 12,33±0,57 | 9,16±0,28  | 8,16±0,28 | 12,33±1,15 |
|               | 1/10 | 0          | 8,5±0,5    | 0          | 11,33±0,57 | 8,16±0,28  | 7,83±0,76  | 8,33±0,57  | 0         | 11,33±0,57 |
| Ait Allouane  | 1/2  | 0          | 32,33±2,08 | 10,16±0,28 | 37,33±2,51 | 13,83±0,28 | 21,83±2,84 | 24,83±2,25 | 8,83±0,28 | 15±0       |
|               | 1/5  | 0          | 12,66±0,76 | 0          | 20,66±1,54 | 9,66±0,28  | 8,16±0,76  | 14,66±0,57 | 7,83±0,28 | 12,83±0,28 |
|               | 1/10 | 0          | 7,16±0,28  | 0          | 13±1,73    | 8,66±0,28  | 7,16±0,28  | 10,83±0,28 | 7,66±0,57 | 8,66±0,57  |
| Tizi N'Bechar | 1/2  | 0          | 49±0       | 11,16±0,28 | 30±2       | 13,5±0     | 40±1       | 27±1       | 10,5±0,86 | 13,33±0,57 |
|               | 1/5  | 0          | 10±0,5     | 0          | 13,33±1,52 | 9,33±0,28  | 19,86±0,70 | 11,16±0,28 | 8±0       | 12±0       |
|               | 1/10 | 0          | 7,5±0,5    | 0          | 10,66±0,57 | 8,16±0,28  | 16,83±1,60 | 9,5±0,5    | 7,5±0,5   | 11,66±0,57 |

|                |      |        |            |            |            |            |            |            |            |            |
|----------------|------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Ferdjioua      | 1/2  | 0      | 42,66±1,52 | 29±1       | 43±2       | 12,66±0,57 | 23,16±2,08 | 24,5±1,3   | 9,33±0,57  | 15,33±1,52 |
|                | 1/5  | 0      | 15,5±0,5   | 8,5±0,5    | 13,66±1,15 | 9,83±0,28  | 9±0,5      | 12,16±0,6  | 8,33±0,57  | 12,33±0,57 |
|                | 1/10 | 0      | 0          | 7,33±0,57  | 9±1        | 8,16±0,28  | 0          | 9,66±0,57  | 7,33±0,57  | 11,33±1,15 |
| Ain Sebt       | 1/2  | 0      | 42,5±1,32  | 13,66±1,52 | 42,66±2,08 | 14,83±0,76 | 42,5±6,50  | 28,33±2,1  | 14,33±1,15 | 11,66±0,57 |
|                | 1/5  | 0      | 36,75±,25  | 9,5±0,5    | 15±2       | 10,5±0,5   | 16,5±0,86  | 17,16±0,8  | 9,16±0,76  | 11±1       |
|                | 1/10 | 0      | 13,5±1,32  | 8,16±0,28  | 10±1       | 8±0        | 10,5±0,5   | 11,33±0,76 | 7,5±0,86   | 9,83±0,76  |
| Zeghaia        | 1/2  | 0      | 42±2,64    | 11,66±0,57 | 41,66±1,52 | 15,33±0,57 | 15,43±3,78 | 17,33±0,6  | 12,16±1,04 | 14,33±0,57 |
|                | 1/5  | 0      | 27,5±1,32  | 9,83±0,28  | 39±1,73    | 10,5±0,5   | 0          | 15,83±0,3  | 9,16±1,89  | 13,33±0,57 |
|                | 1/10 | 0      | 16±1       | 0          | 9,33±0,57  | 7,66±0,28  | 9,16±0,76  | 11,83±0,76 | 7,41±0,38  | 11,66±0,57 |
| Teniet En-Nasr | 1/2  | 0      | 39,83±1,25 | 11,83±0,76 | 32,33±0,57 | 18±0,5     | 34,33±2,88 | 26,66±1,04 | 10,16±0,28 | 14±1,73    |
|                | 1/5  | 0      | 20,5±1,32  | 10,5±0,5   | 15,66±0,57 | 11,33±0,76 | 16±1       | 16,16±1,04 | 8±0        | 10,33±0,57 |
|                | 1/10 | 0      | 16,5±1,5   | 0          | 10,66±1,5  | 9,83±0,28  | 0          | 13,5±0,5   | 7±0        | 9,66±0,57  |
| Aftis          | 1/2  | 0      | 37±2       | 11,83±0,52 | 41±1,73    | 14,83±0,28 | 10,66±0,28 | 28,83±1,04 | 8,83±0,28  | 14,66±0,57 |
|                | 1/5  | 0      | 11,5±0,5   | 9,33±0,57  | 19,66±0,57 | 10,66±0,76 | 0          | 15,33±1,15 | 7,5±0,5    | 10,83±0,76 |
|                | 1/10 | 0      | 9,83±0,57  | 9,25±0,25  | 14±1,73    | 9±0,5      | 0          | 13,16±0,76 | 7±0        | 8,5±1,32   |
| Ain El Kbira   | 1/2  | 0      | 42,33±2,51 | 20,83±0,76 | 39±1,73    | 11±1,32    | 41,16±4,01 | 31,66±1,5  | 10,5±0,5   | 16±1       |
|                | 1/5  | 0      | 9,16±0,28  | 10±0       | 16±1       | 8,83±0,28  | 39±6,08    | 16±1       | 8,66±0,76  | 12±1       |
|                | 1/10 | 0      | 7,83±0,76  | 9,66±0,76  | 10,33±0,57 | 7,66±0,28  | 20,66±1,04 | 14,5±0,5   | 7,66±1,15  | 10,66±0,57 |
| Antibiotiques  | GN   | 29±0,5 | 33,33±0,58 | 30,83±0,76 | 33±1       | 30,5±0,5   | 29,83±0,76 | 35,33±0,58 | 30,33±0,58 | 25,33±0,58 |
|                | CTX  | 21±1   | 27,5±0,5   | 30,33±0,58 | 33±1       | 27,83±0,76 | 31±1       | 30,67±0,58 | 30±1       | 39,33±1,15 |

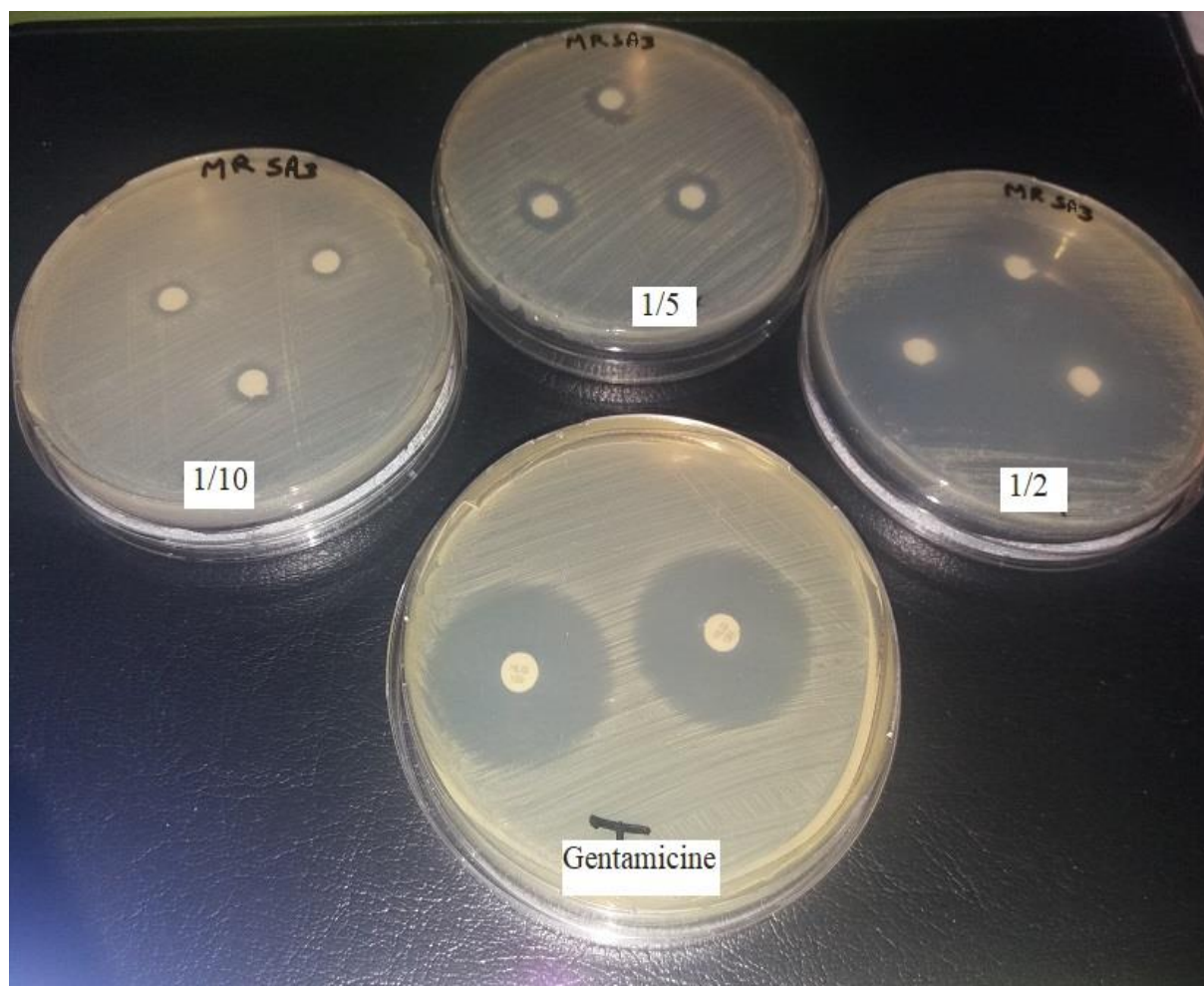


Figure 26 : Activité antibacterienne de l'huile de la population de Djemila et de l'antibiotique (Gentamicine) contre *S. aureus* MRSA.

Par ailleurs les huiles de *C. spinosa* s'avèrent moins actives contre *Klebsiella pneumoniae* ou les diamètres des zones d'inhibition varient entre 20,83 et 7,33mm.

Une modeste activité est signalée contre *Enterococcus faecalis* ou le diamètre le plus élevé est enregistré pour l'huile d'Ain El Kbira avec diamètre moyenne de  $16 \pm 1$  mm. L'effet inhibiteur exercé contre *Proteus mirabilis* a été nettement moins important. Les diamètres des halos formés varient entre 7 et 14,33 mm.

## 2-1 L'analyse statistique par ANOVA de l'activité antibacterienne

L'analyse statistique par ANOVA a montré que les facteurs (populations, doses, espèces bactériennes) et leurs interactions sont hautement significatifs ( $P < 0,001$ ) (Tableau 12).



Tableau 12 : Les principaux facteurs et interactions des essentielles de *C. spinosa*

| Source                              | df  | F       | P        |
|-------------------------------------|-----|---------|----------|
| Facteurs                            |     |         |          |
| Populations                         | 19  | 432,97  | 0000 *** |
| Dilutions                           | 4   | 75784,6 | 0000 *** |
| Bactéries                           | 8   | 6159,98 | 0000 *** |
| Interaction                         |     |         |          |
| Populations * Dilutions             | 76  | 149,56  | 0000 *** |
| populations* Bactéries              | 152 | 99,93   | 0000 *** |
| Dilutions * Bactéries               | 32  | 1309,14 | 0000 *** |
| Populations * Dilutions * Bactéries | 608 | 50,83   | 0000 *** |

Note \*\*\* Très hautement significatif (P < 0,001)

Les antibiotiques, gentamicine et céfotaxime ont un effet antibactérien plus prononcé sur les souches testées que les huiles essentielles de *Capparis spinosa* avec des diamètres d'inhibition de 30,5 et 30,41mm, respectivement (Tableau 13). Le meilleur pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de *Capparis spinosa* est observé à la dilution 1/2, vient juste après celles des antibiotiques avec un diamètre moyen d'inhibition de 17,48 mm. Alors que les effets des dilutions (1/5 et 1/10) sont non significatifs avec des diamètres d'inhibition moyens de 10,06 mm et 7,02 mm.

Tableau 13 : Effet des dilutions d'huile et des antibiotiques sur les bactéries testées

| Rang | Noms        | Moyenne | n   | Significant groups |   |   |   |
|------|-------------|---------|-----|--------------------|---|---|---|
| 1    | Gentamicine | 30,5    | 540 | a                  |   |   |   |
| 2    | Cefotaxime  | 30,41   | 540 | a                  |   |   |   |
| 3    | 1/2         | 17,48   | 540 |                    | b |   |   |
| 4    | 1/5         | 10,06   | 540 |                    |   | c |   |
| 5    | 1/10        | 7,02    | 540 |                    |   |   | d |

L'huile essentielle de *C. spinosa* de la région de Djemila présente la plus forte activité contre les espèces bactériennes testées avec un diamètre d'inhibition moyen de 22,74 mm, suivie par l'huile d'Ain El Kbira avec un diamètre de 21,54 mm. Tandis que les huiles des populations de Kherrata et Beni Fouda sont les moins actives contre les

espèces bactériennes testées avec des diamètres d'inhibition moyens de 16,83mm et 16,39 mm (Tableau 14, Figure 27).

Tableau 14 : L'efficacité des huiles essentielles de *C. spinosa* contre les bactéries testées.

|    | Noms             | Moy.  | n   | Groupes significatifs |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|------------------|-------|-----|-----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1  | Djemila          | 22,74 | 135 | a                     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 2  | Ain El-Kbira     | 21,54 | 135 |                       | b |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 3  | Ain Sebt         | 21,26 | 135 |                       |   | c |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 4  | Zeghaia          | 20,36 | 135 |                       |   |   | d |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 5  | Theniet El-Naser | 20,24 | 135 |                       |   |   | d |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 6  | Tizi'N-Bechar    | 20,20 | 135 |                       |   |   | d |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 7  | Colla            | 19,84 | 135 |                       |   |   |   | e |   |   |   |   |   |   |   |
| 8  | Ferjioua         | 19,77 | 135 |                       |   |   |   | e |   |   |   |   |   |   |   |
| 9  | Aftis            | 19,36 | 135 |                       |   |   |   |   | f |   |   |   |   |   |   |
| 10 | Ait Allouane     | 19,15 | 135 |                       |   |   |   |   | f |   |   |   |   |   |   |
| 11 | Bordj Zemoura    | 18,81 | 135 |                       |   |   |   |   |   | g |   |   |   |   |   |
| 12 | Allaghen         | 18,68 | 135 |                       |   |   |   |   |   | g |   |   |   |   |   |
| 13 | Bibans           | 18,18 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   | h |   |   |   |   |
| 14 | Beni Aziz        | 17,97 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   | h | i |   |   |   |
| 15 | Dehamcha         | 17,90 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   |   | i |   |   |   |
| 16 | Mansoura         | 17,89 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   |   | i |   |   |   |
| 17 | Amoucha          | 17,65 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   |   |   | j |   |   |
| 18 | Hasnaoua         | 17,07 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   |   |   |   | k |   |
| 19 | Kherrata         | 16,83 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | l |
| 20 | Beni Fouda       | 16,39 | 135 |                       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | m |

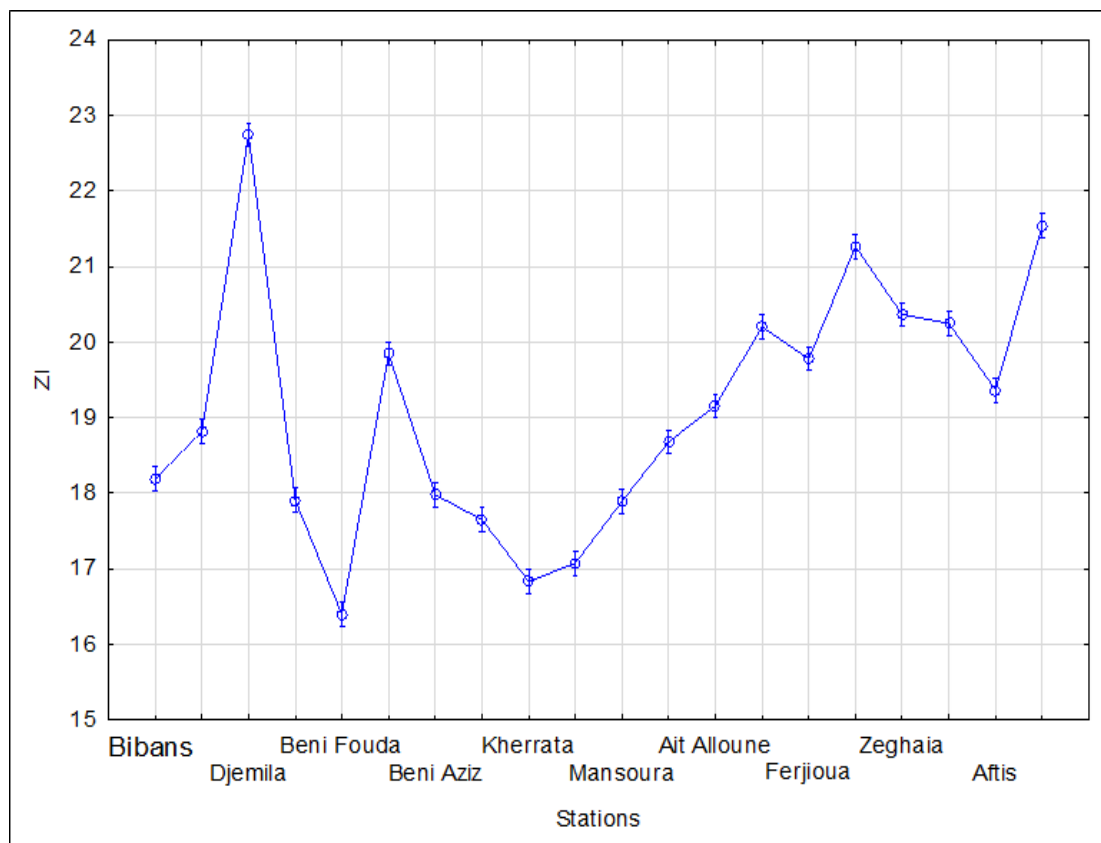


Figure 27 : Efficacité des huiles essentielles de *C. spinosa* basée sur la Zone d'inhibition

Les huiles de *C. spinosa* et les antibiotiques testées ont montré une activité accentuée et extrêmement significative sur *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enterica*, *Enterococcus faecalis* et *Pseudomonas aeruginosa* (Tableau 15). L'action est très significative sur *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* MRSA, *Proteus mirabilis*, et moyennement significative sur *Escherichia coli*

Tableau 15 : Sensibilité des bactéries aux huiles essentielles de *Capparis spinosa* L.

|   | Espèce bactériennes          | Moyenne | n   | Groupe significatif |   |   |   |   |   | S*  |
|---|------------------------------|---------|-----|---------------------|---|---|---|---|---|-----|
| 1 | <i>Bacillus cereus</i>       | 25,30   | 300 | a                   |   |   |   |   |   | +++ |
| 2 | <i>Staphylococcus aureus</i> | 22,25   | 300 |                     | b |   |   |   |   | +++ |
| 3 | <i>Salmonella enterica</i>   | 21,67   | 300 |                     |   | c |   |   |   | +++ |
| 4 | <i>Enterococcus faecalis</i> | 20,12   | 300 |                     |   |   | d |   |   | +++ |
| 5 | <i>Pseudomonas</i>           | 20,08   | 300 |                     |   |   | d |   |   | +++ |
| 6 | <i>S. aureus</i> MRSA        | 17,97   | 300 |                     |   |   |   | e |   | ++  |
| 7 | <i>Proteus mirabilis</i>     | 17,54   | 300 |                     |   |   |   | f |   | ++  |
| 8 | <i>Klebsiella pneumoniae</i> | 16,48   | 300 |                     |   |   |   |   | g | ++  |
| 9 | <i>Escherichia coli</i>      | 10,42   | 300 |                     |   |   |   |   | h | +   |

S\*: (+) sensible ; (++) très sensible ; (+++) extrêmement sensible ;

## 2-2 Teste de désirabilité

Le profil de désirabilité des huiles essentielles de *C. spinosa* par rapport aux bactéries testées avait une valeur de prédiction de 0,25545 (Figure 28). Les huiles essentielles des populations de *C. spinosa* ont des valeurs égales ou supérieures à la valeur de prédiction. Les doses d'huile utilisées (1/2 et 1/5) dans cette étude ont une activité contre les bactéries testées, avec des valeurs supérieures à la valeur prédite, alors que la dilution D3 (1/10) a une valeur égale à la valeur de prédiction. Le test de désirabilité montre que les espèces bactériennes testées ont des valeurs supérieures à la valeur prédite, à l'exception d'*E. Coli* qui a une valeur inférieure à 0,25545.

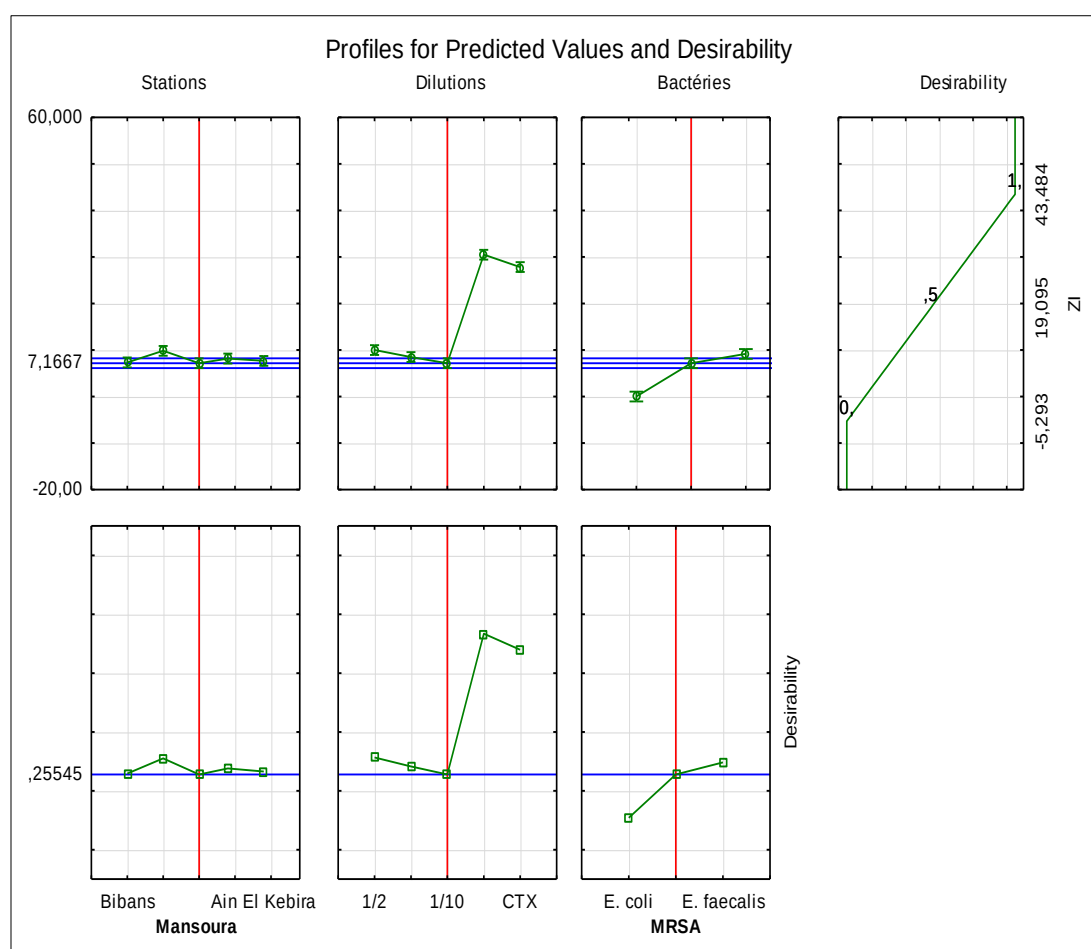


Figure 28 : Profil des valeurs de désirabilité des populations des huiles essentielles de *Capparis spinosa* L.

### Discussion

Très peu de travaux sont réalisés sur l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle de *C. spinosa* obtenues par hydro-distillation. Pour cette raison, les résultats de de notre étude sont comparés à ceux obtenus pour les différents extraits de la plante.

Les extraits méthanolique et aqueux de *C. spinosa* d'Algérie s'est révélé inactif sur les souches (*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*), alors que ces même souches sont sensible à l'extrait dichlorométhane (Meddour *et al.*, 2013).

Le test d'activité antibactérienne des huiles essentielles du *C. spinosa* en Jordanie a montré une activité antibactérienne (Muhaidat *et al.*, 2013). Les huiles de nos populations sont inefficaces contre *E. coli*, les mêmes observations sont rapportées par Mahasneh, (2002) en étudiant les extraits aqueux et éthanolique de *C. spinosa* de Qatar, par contre, l'extrait butanolique présente une activité moyenne contre *S. aureus* et *P. aeruginosa* respectivement.

Les extrais à l'acétone, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éther de pétrole, méthanol et l'eau bouillante des feuilles de *C. spinosa* d'Egypte montrent des activités significatives contre les souches bactériennes testées, *Klebsiella pneumonia* et *Enterococcus faecalis* étaient les souches les plus sensibles (Sherif *et al.*, 2013).

Des extraits aqueux des racines et des fruits de *C. spinosa* présentaient une activité antimicrobienne élevée contre un large éventail de microorganismes (Mahboubi et Mahboubi 2014 ; Gull *et al.*, 2015). D'après AL-Azawi *et al.*, (2018) l'extrait méthanolique des feuilles de *C. spinosa* avait une activité élevée contre les bactéries testées, en particulier *S. aureus*, *K. pneumonia* et *E. coli*, par contre *P. aeruginosa* montre une résistance cet extrait.

Al-Bayati et Al-Jarjry (2007) ont montré que les extraits éthanolique et chloroformique des parties aériennes du *Câprier* d'Irak n'ont aucune activité antibactérienne, alors que les extraits des racines présentent des propriétés antibactériennes élevées, en précisant que les bactéries Gram+ étaient plus sensibles aux extraits que les bactéries Gram-.

Une étude tunisienne sur l'activité des extraits méthanolique des fleurs du câprier a montré une activité antibactérienne importante contre *S. aureus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *S.*

*enterica* et *P. aeruginosa*. Cependant, les extraits des fruits avaient une activité inhibitrice majeure, contre *Staphylococcus aureus* (Rajhi *et al.*, 2019).

L'activité antibactérienne des populations étudiées de *C. spinosa* peut être attribuée à la teneur élevée des huiles essentielles en acides gras (Bravo-Santano *et al.*, 2019). Une étude faite par (Kabara *et al.*, 1972) montre que les acides gras comme l'acide palmitique et les esters ont une activité antimicrobienne sur *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Proteus vulgaris* et *Pseudomonas aeruginosa*. En outre, la présence de composés monoterpéniques, qui ont prouvé leurs effets, peuvent également être responsables de cette action antibactérienne (Marchese *et al.*, 2017).

La résistance d'*Escherichia coli* aux huiles de la majorité des populations de *C. spinosa* peut s'expliquer par la structure de sa membrane externe. En effet, cette dernière est riche en lipo-polysaccharides, ce qui la rend plus hydrophile, empêchant ainsi les composés hydrophobes des huiles essentielles d'y adhérer (Cristiani *et al.*, 2007).

La comparaison de l'efficacité des huiles essentielles, ou extraits à travers les populations de *C. spinosa* reste difficile à cause des différents paramètres externes incontrôlables comme la composition chimique des huiles essentielles qui varient selon les conditions environnementales de la plante même au sein d'une même espèce. Donc l'activité biologique de ces HEs peut être influencée par les groupes fonctionnels des composants, leurs proportions et leurs effets synergiques (Dorman et Deans, 2000 ; Marino *et al.*, 2001; Delaquis *et al.*, 2002 ; Oussalah *et al.*, 2007 ).

### 3- Résultats de l'activité antioxydante

#### 3-1 Résultats de l'activité par DPPH

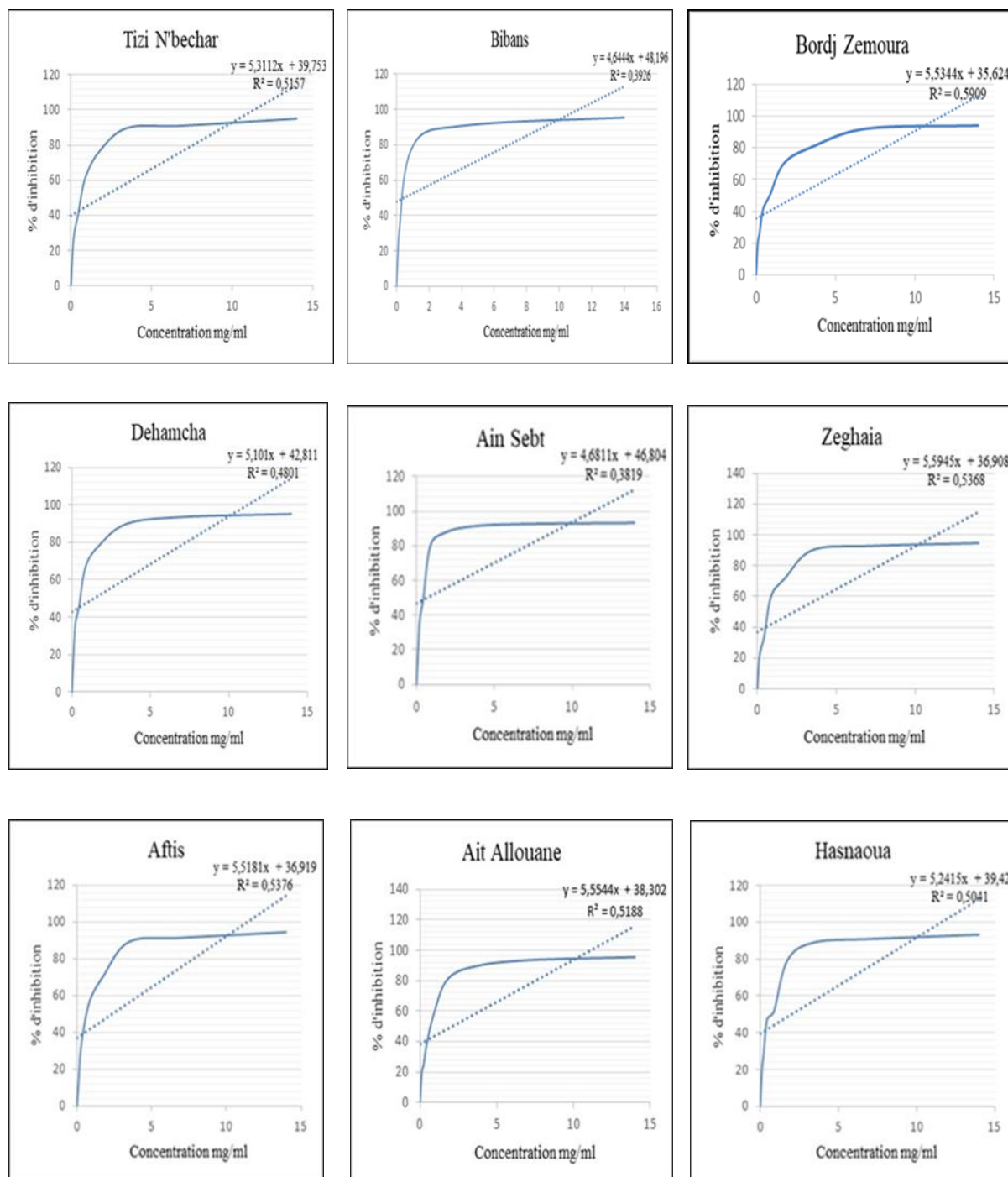
L'activité antioxydante des huiles essentielles de *C. spinosa* est évaluée *in vitro* par le test de piégeage du radical DPPH, qui est une méthode communément utilisée pour sa simplicité. Le BHT a été utilisé comme antioxydant de référence pour l'estimation du pouvoir antioxydant des huiles essentielles de la plante. Les pourcentages d'inhibition des différentes huiles essentielles et du BHT sont présentés dans le (Tableau 16).

Tableau 16 : Pourcentages d'inhibition des huiles essentielles de *C. spinosa*

| Dilutions      | 1/1        | 1/2        | 1/4        | 1/8        | 1/16       | 1/32       | 1/64       | 1/128      |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Bibans         | 95,39±0,65 | 92,93±0,83 | 90,17±0,57 | 87,04±0,35 | 76,84±1,02 | 59,83±0,52 | 36,70±0,48 | 24,41±0,88 |
| Bordj Zemoura  | 94,21±0,10 | 92,28±0,15 | 80,60±0,15 | 70,26±0,20 | 50,28±0,25 | 41,18±0,15 | 26,07±0,60 | 20,09±0,41 |
| Djemila        | 95,07±0,40 | 93,17±0,12 | 90,68±0,21 | 79,69±0,35 | 61,51±0,21 | 52,61±0,42 | 37,70±0,80 | 28,64±0,12 |
| Dehamcha       | 95,11±0,20 | 93,50±0,61 | 89,92±0,41 | 78,44±0,43 | 67,21±0,10 | 45,36±0,10 | 36,72±0,60 | 21,30±0,75 |
| Beni Fouda     | 94,59±0,44 | 94,09±0,10 | 91,73±0,25 | 87,99±0,20 | 60,89±0,59 | 58,66±0,20 | 40,11±0,90 | 20,79±1,21 |
| Colla          | 93,91±0,25 | 91,66±0,45 | 90,68±0,40 | 82,93±0,15 | 77,94±0,20 | 50,96±0,34 | 38,74±0,31 | 19,09±0,30 |
| Beni Aziz      | 95,35±0,44 | 94,84±0,41 | 89,33±0,32 | 76,55±1,10 | 60±2,68    | 38,42±0,34 | 32,84±1,27 | 22,36±0,59 |
| Amoucha        | 93,12±0,15 | 91,25±0,25 | 88,91±1,51 | 88,29±0,30 | 68,84±0,15 | 50,61±0,25 | 36,49±0,15 | 15,04±0,66 |
| Kherrata       | 94,69±0,26 | 92,59±0,32 | 90,35±0,32 | 81,10±0,25 | 71,36±0,65 | 66,14±0,30 | 35,66±0,67 | 21,46±0,30 |
| Hasnaoua       | 93,33±0,98 | 90,96±0,21 | 89,19±0,40 | 79,65±0,55 | 51,69±0,31 | 47,28±0,47 | 28,63±0,30 | 20,25±0,25 |
| Mansoura       | 95,81±0,06 | 92,64±0,35 | 87,73±0,29 | 86,49±0,15 | 70,98±0,25 | 51,29±0,49 | 32,06±0,34 | 21,26±0,83 |
| Allaghane      | 93,31±0,12 | 92,38±0,25 | 90,80±0,15 | 89,48±0,37 | 61,06±0,11 | 44,05±0,07 | 28,12±1,86 | 20,97±0,25 |
| Ait Allouane   | 95,52±0,30 | 93,47±0,10 | 89,25±0,54 | 80,58±0,45 | 57,47±0,62 | 39,07±0,43 | 24,37±0,41 | 19,91±0,41 |
| Tizi N'Bechar  | 95,07±0,26 | 91,07±0,15 | 89,82±0,06 | 76,29±0,49 | 61,18±0,10 | 40,53±0,11 | 31,03±0,45 | 20,92±0,50 |
| Ferdjioua      | 94,88±0,17 | 93,56±0,21 | 91,76±0,35 | 88,57±0,20 | 70,02±0,59 | 53,89±0,88 | 40,07±0,47 | 21,22±0,82 |
| Ain Sebt       | 93,31±0,30 | 92,65±0,15 | 91,18±0,66 | 87,29±0,58 | 79,64±1,91 | 49,63±0,91 | 37,62±1,18 | 20,46±1,74 |
| Zeghaia        | 94,63±0,06 | 92,82±0,37 | 90,18±0,51 | 71,90±0,37 | 60,28±0,40 | 34,16±0,67 | 25,86±0,51 | 18,38±0,34 |
| Teniet En-Nasr | 94,31±0,64 | 91,83±0,20 | 80,20±0,74 | 60,85±0,34 | 47,48±0,40 | 37,22±0,41 | 27,32±0,63 | 18,01±0,23 |
| Aftis          | 94,37±0,5  | 91,28±0,76 | 89,17±0,5  | 70,41±0,49 | 57,59±0,30 | 41,50±1,66 | 28,26±0,30 | 13,59±0,54 |
| Ain El Kbira   | 94,67±0,39 | 93,46±0,17 | 92,81±0,15 | 73,04±0,30 | 61,24±0,31 | 51,02±0,61 | 31,87±0,93 | 21,59±0,65 |
| BHT            | 92,32±0,46 | 90,97±0,25 | 86,88±0,21 | 75,04±2,21 | 49,26±1,83 | 38,94±1,26 | 24,53±0,69 | 13,72±1,09 |

On remarque que les huiles essentielles de *C. spinosa* ont une activité antioxydante plus importante avec les concentrations élevées. L'activité antioxydante (% d'inhibition) la plus élevée est observée dans l'huile de la population de Mansoura avec un pourcentage de 95,81±0,06 ; suivie par l'huile d'Ait Allouan, l'huile de Bibans

et Beni Aziz avec des pourcentages de  $95,52 \pm 0,30$ ,  $95,39 \pm 0,65$  et  $95,35 \pm 0,44$  respectivement (Figure 29).





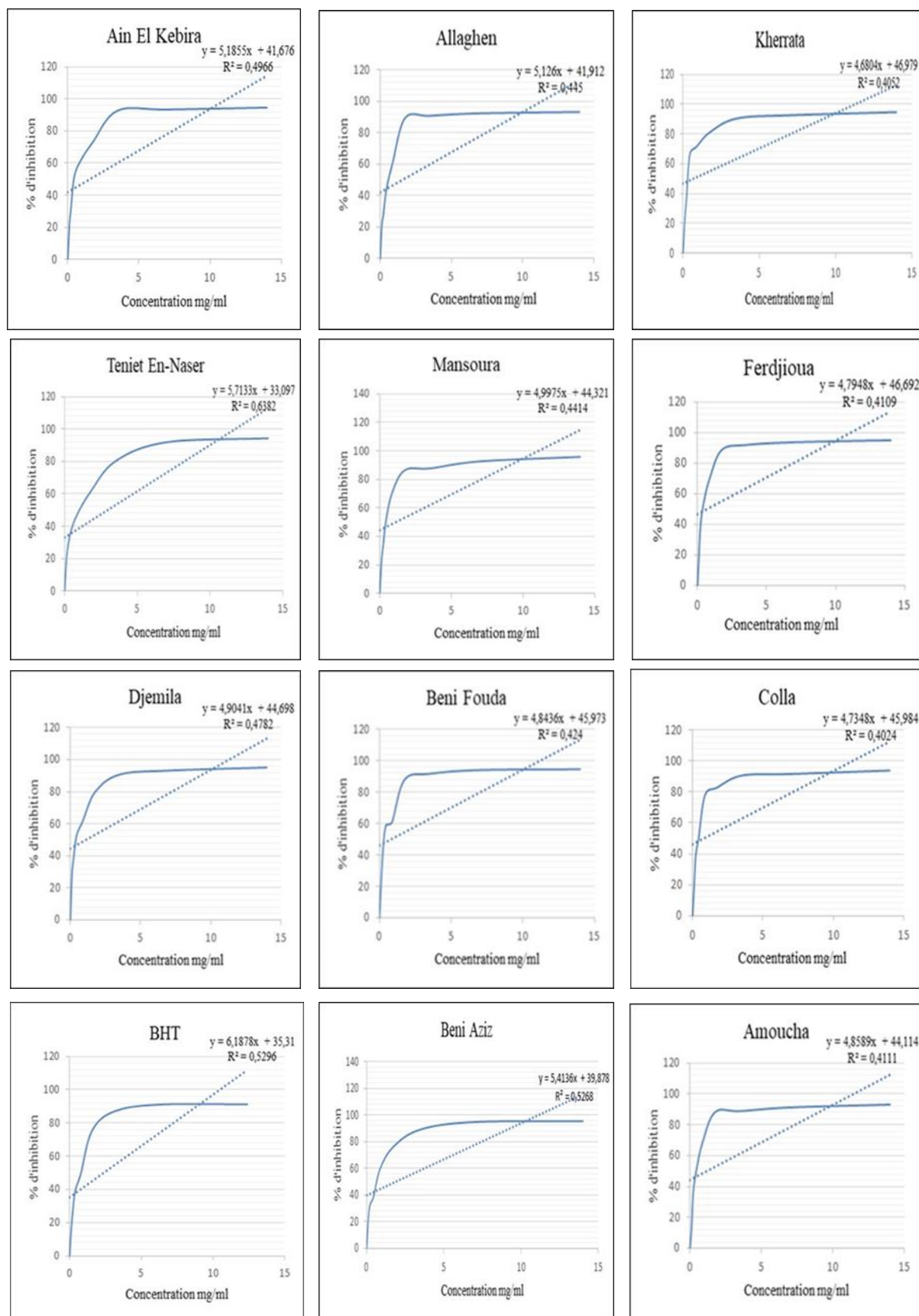


Figure 29 : Pourcentages d'inhibition du DPPH par les huiles essentielles et le BHT

### 3-1 L'analyse statistique par ANOVA de l'activité anti-oxydante

Toutes les huiles de *C. spinosa* testées avec leurs dilutions sont capables de réduire le radical stable 2,20-diphényl-1-picrylhydrazyl libre (DPPH) en diphenylpicrylhydrazine de couleur jaune avec des degrés variables (Tableau 17).

Tableau 17 : Effet des dilutions des huiles sur le pourcentage d'activité antioxydante

|   | Dilution | Pourcentage | n   | Groups signifiant |   |   |   |   |   |
|---|----------|-------------|-----|-------------------|---|---|---|---|---|
| 1 | 1        | 94,54       | 60  | a                 |   |   |   |   |   |
| 2 | 1/2      | 92,62       | 60  | a                 |   |   |   |   |   |
| 3 | 1/4      | 89,22       | 60  | a                 |   |   |   |   |   |
| 4 | 1/8      | 79,84       | 60  |                   | b |   |   |   |   |
| 5 | 1/16     | 63,67       | 60  |                   |   | c |   |   |   |
| 6 | BHT      | 58,95       | 480 |                   |   | c |   |   |   |
| 7 | 1/32     | 47,67       | 60  |                   |   |   | d |   |   |
| 8 | 1/64     | 32,81       | 60  |                   |   |   |   | e |   |
| 9 | 1/128    | 20,49       | 60  |                   |   |   |   |   | f |

L'activité de piégeage est dépendante des concentrations pour toutes les HEs étudiées, le plus grand pourcentage de réduction du DPPH a été détecté pour la première dilution 1/1 (v/v d'huile et de méthanol). On remarque que les cinq premières dilutions sont dotées d'un pouvoir antioxydant très important avec des pourcentages qui varient de 94,54 à 63,67%. Ces derniers ont un % d'inhibition plus élevés que celui du contrôle positif le BHT qui est de 58,95%.

Les 3 dernières dilutions montrent des pouvoirs antioxydant moindre avec des pourcentages de réductions respectivement de 47,67 a la concentration de 1/32 ; 32,81 a la concentration de 1/64 et 20,94% à la dose de 1/128.

L'huile essentielle de *C. spinosa* de la région de Bibans présente le plus grand pourcentage d'inhibition du radicale DPPH. Tandis que le l'huile de la population de Teniet En-Nasr est la moins active (Figure 30).

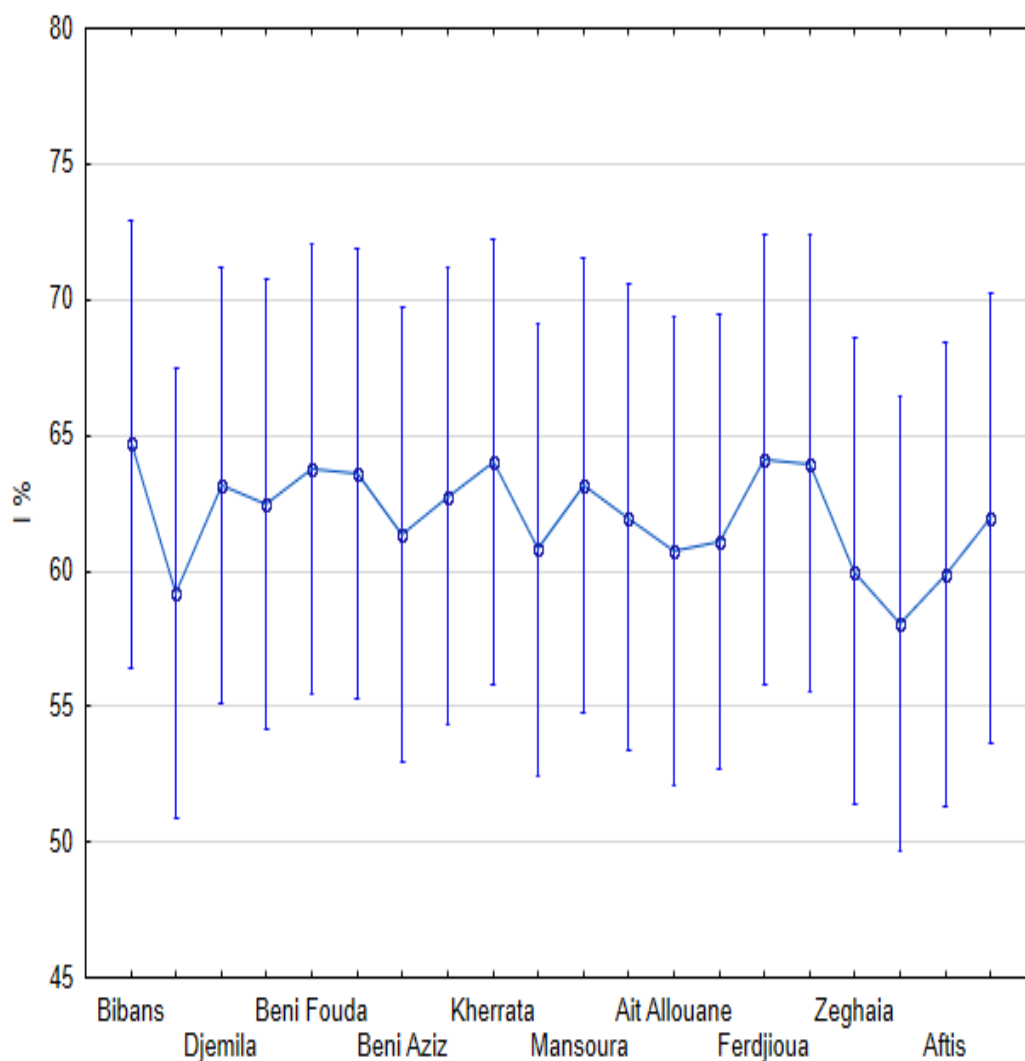


Figure 30 : Efficacité des huiles essentielles de *C. spinosa* basée sur le % d'inhibition.

### 3-2 Teste de désirabilité

Le profil de désirabilité des huiles essentielles de *C. spinosa* comme des anti-oxydants a une valeur de prédiction de 0,58 (Figure 31). Les huiles essentielles des populations de *C. spinosa* ont des valeurs égales ou supérieures à la valeur de prédiction, à l'exception de l'huile de la population d'Ain El Kebira qui a une valeur moindre que celle de prédiction. Les dilutions des huiles (1/1 et 1/16) ont une activité anti-oxydante importante avec des valeurs supérieures à la valeur prédite, alors que le BHT utilisée comme témoin positif a une valeur inférieure à la valeur de prédiction.

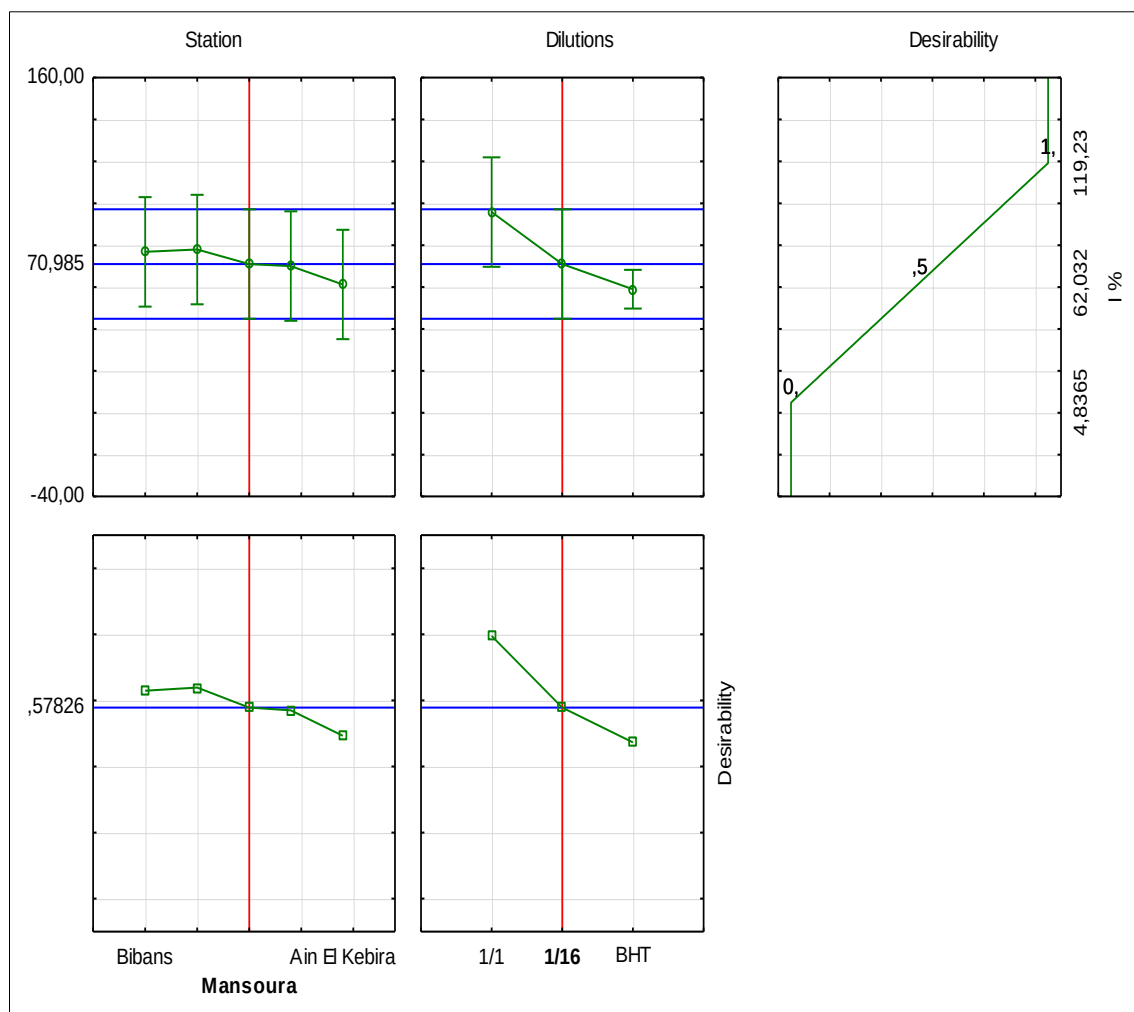


Figure 31 : Profil des valeurs de désirabilité de l'activité antioxydante des populations des huiles essentielles de *Capparis spinosa* L.

La capacité anti-oxydante des huiles essentielles des populations étudiées a été déterminée puis comparée à l'activité des composés anti-radicalaires de référence, en l'occurrence le BHT. Les résultats obtenus, exprimés IC<sub>50</sub> (Concentration inhibitrice de 50% du radicale libre) (Tableau 18). Elle est inversement proportionnelle à la capacité anti-oxydante (% d'inhibition). En effet, plus la valeur d'IC<sub>50</sub> est basse, plus l'activité anti-oxydante est grande (Dung *et al.*, 2008).

Tableau 18 : Les valeurs d'IC<sub>50</sub> des huiles essentielle de *C. spinosa*.

| Stations       | IC <sub>50</sub> (mg/ml) |
|----------------|--------------------------|
| Bibans         | 0,39±0,08                |
| Bordj Zemoura  | 2,61±0,05                |
| Djemila        | 1,08±0,02                |
| Dehamcha       | 1,41±0,02                |
| Beni Fouda     | 0,83±0,08                |
| Colla          | 0,85±0,01                |
| Beni Aziz      | 1,87±0,04                |
| Amoucha        | 1,21±0,02                |
| Kherrata       | 0,65±0,02                |
| Hasnaoua       | 2,02±0,02                |
| Mansoura       | 1,14±0,01                |
| Allaghane      | 1,58±0,06                |
| Ait Allouane   | 2,11±0,05                |
| Tizi N'Bechar  | 1,93±0,01                |
| Ferdjioua      | 0,69±0,07                |
| Ain Sebt       | 0,68±0,10                |
| Zeghaia        | 2,34±0,01                |
| Teniet En-Nasr | 2,96±0,01                |
| Aftis          | 2,37±0,03                |
| Ain El Kbira   | 1,61±0,06                |
| BHT            | 2,35±0,05                |

Les HEs ont montré une différence significative dans leur capacité de piégeage du radical libre (DPPH). Les HEs des populations de Bibans, Kherrata, Ain Sebt, Ferdjioua, Beni Fouda et Colla sont les plus actives et pouvaient ramener le radical libre stable 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) violet en diphenyl-picrylhydrazine jaune avec des IC<sub>50</sub> de 0,39±0,08 ; 0,65±0,02 ; 0,68±0,10 ; 0,69±0,07 ; 0,83±0,08 et 0,85±0,01mg/ml respectivement.

Les HEs des populations de Teniet En-Nasr, Bordj Zemoura et Aftis sont les moins actives avec des IC<sub>50</sub> respectifs de 2,96 ± 0,01 ; 2,61±0,05 et 2,37 ± 0,03 mg/ml.

La comparaison de l'activité anti-oxydante des huiles à celle des substances de référence (BHT) montre que l'activité des populations des Bibans, Djemila, Dehamcha, Beni Fouda, Colla, Beni Aziz, Amoucha, Kherrata, Hasnaoua, Mansoura, Allaghen, Ait Allouane, Tizi N'Bechar, Ferdjioua, Ain Sebt, Zeghaia et Ain El Kbira sont plus efficaces que le BHT. Alors que les huiles des populations de Teniet En-Nasr, Bordj Zemoura et Aftis ont des inhibiteurs moins puissants de l'oxydation de synthèse donc ils sont moins efficaces que le BHT (Figure 32).

Les résultats obtenus avec le teste de DPPH indiquent que l'HE de *C. spinosa* a manifesté un effet antioxydant remarquable supérieur à celui de BHT pour la majorité des populations. Les HES du reste des populations ont une activité presque similaire à celle du BHT.

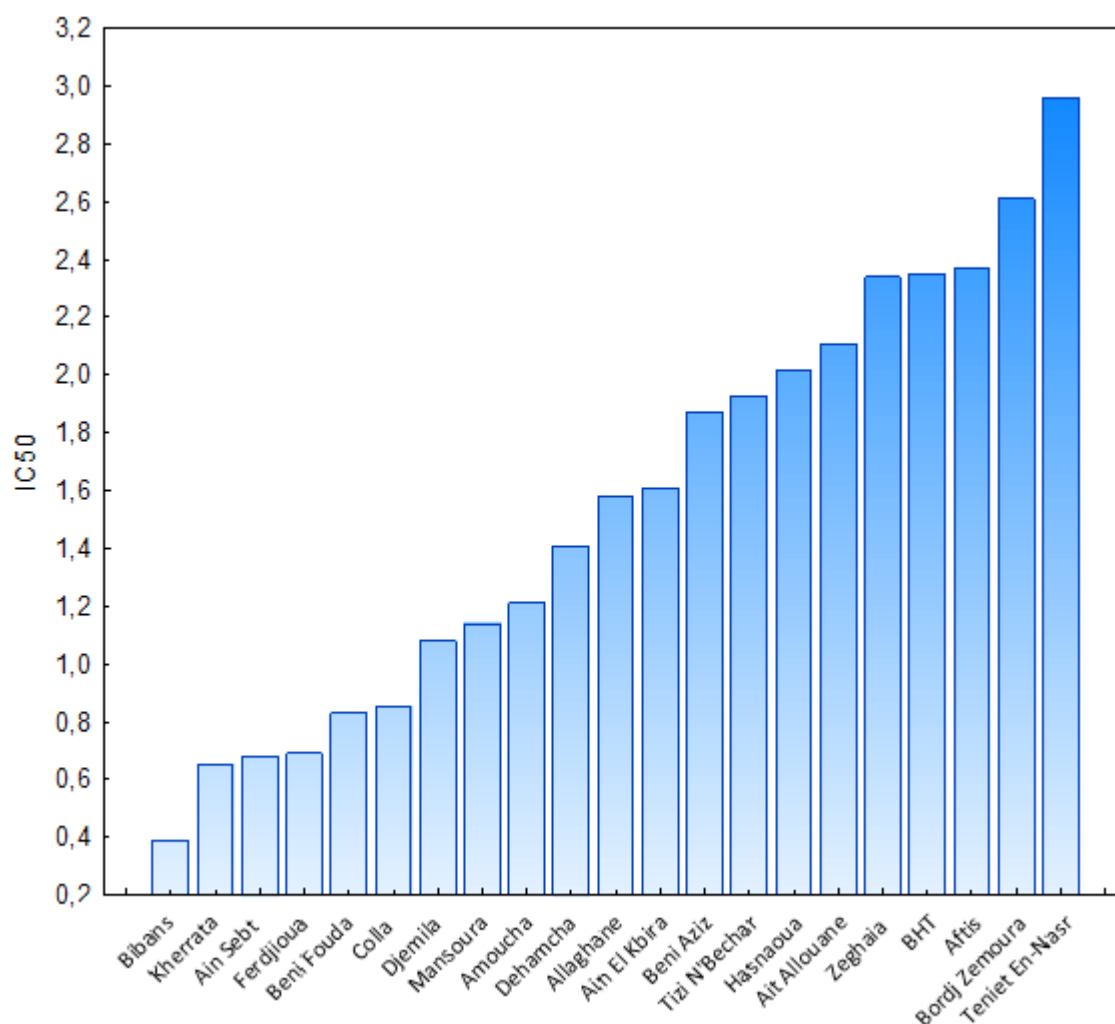


Figure 32 : Activité antioxydante des HES des populations exprimé en IC50 des huiles de *C. spinosa* et de la substance de référence le BHT

### 3-2 Résultats de l'activité antioxydante par HPTLC

La méthode de HPTLC confirme analytiquement le pouvoir antioxydant dans la mesure où une décoloration des taches du mauve au blanc des composés antioxydants a été observée (Figure 33 et 34).

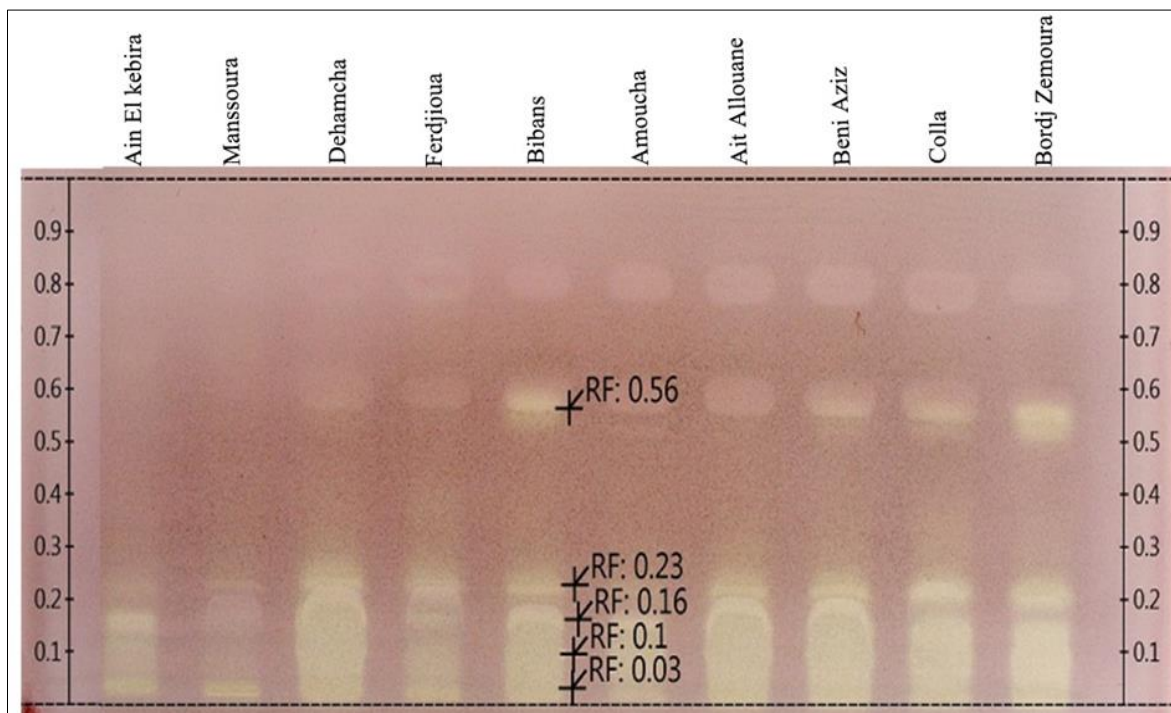


Figure 33 : HPTLC des huiles essentielles de *C. spinosa* (photo sous lumière blanche avant chauffage)

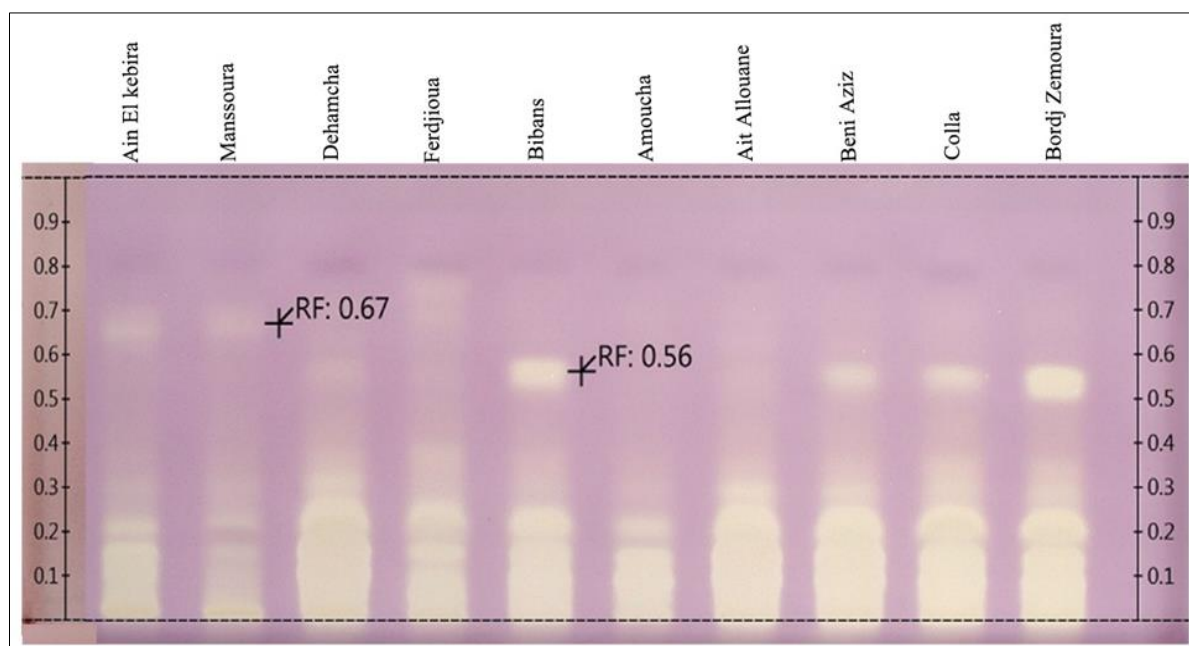


Figure 34 : HPTLC des huiles essentielles de *C. spinosa* (photo prise après chauffage à 110 °C).

### Discussion

De nombreuses recherches ont été faites pour étudier le pouvoir antioxydant des extraits du *Capparis spinosa*, en Italie Bonina *et al.*, (2002) ont montré que l'extrait méthanolique lyophilisé de baies fraîche de *C. spinosa* présente une activité antioxydante très importante avec un IC50 de 34 µg/ml. Bouriche *et al.*, (2011) ont également fait le même constat que ce dernier sur le Câprier d'Algérie avec un IC50 de 53,53 µg / ml.

Les extraits méthanoliques de graines de *C. spinosa* récolté en Tunisie testé par deux méthodes DPPH et ABTS, montrent une activité antioxydante importante avec des valeurs de IC50 3,5 et 2,6 µg / ml respectivement inférieures à celles de contrôles positifs BHT (Tlili *et al.*, 2015). Ces résultats sont conformes avec ceux d'Allaith, (2016).

L'activité antioxydante, déterminée par le test DPPH, a montré que les extraits aqueux et méthanoliques de *C. spinosa* du Maroc ont des pouvoirs antioxydants avec une IC50 de  $0,73 \pm 0,01$  et  $0,84 \pm 0,01$  mg / ml, respectivement (Tagnaout *et al.*, 2016), Les résultats de ce travail sont en accord avec les résultats des huiles des populations de Beni Fouda , Ferdjioua Ain Sebt, Colla et Kherrata de notre étude.

Alors que l'extrait de l'acétate d'éthyle des fruits et des feuilles du *C. spinosa* toujours du Maroc présentent des activités antioxydante, avec des IC50 de  $6,18 \pm 0,70$  mg/ml et  $11,57 \pm 0,50$  mg/ml respectivement. L'acide ascorbique l'antioxydant de référence a montré une capacité beaucoup plus importante avec un IC50 de  $52,5 \pm 1,5$  µg/ml (Fadili *et al.*, 2017).

Une importante activité antioxydante a également été démontrée dans plusieurs extraits de baies fraîches de câpres du Chine, l'extrait aqueux présent un IC50 de 3,02mg/ml l'extrait de l'éther de pétrole 1,98 mg/ml, Chloroforme 2,13 mg/ml, Acétate d'éthyle 6,25 mg/ml, Alcool N-butylique 2,43 mg/ml (Yu *et al.*, 2017).

La capacité de piégeage radicalaire IC50 de l'extrait méthanolique de *C. spinosa* était de 7,1 mg/ml, tandis que l'IC50 de la vitamine C et du BHT était plus important de 1 et 1,4 mg/ml respectivement. (AL-Azawi *et al.*, 2018).

Les extraits méthanoliques de feuilles, fleurs et fruits de *C. spinosa* présentent une activité antioxydante faibles avec des IC50 de  $70,10 \pm 2,32$  mg/l ;  $137,14 \pm 2,08$



mg/l et  $172,50 \pm 1,96$  mg/l respectivement comparés avec l'acide ascorbique qui a été utilisé comme contrôle positif ( $IC_{50} = 4 \pm 0,2$  mg/l) (Rajhi *et al.*, 2019).

Il a été montré que les huiles essentielles qui contiennent des sesquiterpènes oxygénés et /ou des monoterpènes possèdent des potentiels antioxydants importants (Tepe *et al.*, 2004). D'autre part cette activité n'est pas due uniquement aux composés majoritaires mais aussi à la présence d'autres constituants en petites quantités et à la synergie entre eux (Merghache *et al.*, 2014).

# CONCLUSION

### Conclusion

Le travail que nous avons entrepris s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche du laboratoire de Valorisation des Ressources Biologiques Naturelles (Université Ferhat abbas Sétif 1). Cette recherche porte sur l'étude phytochimique et activités biologiques du *Capparis spinosa* de l'Est Algérien.

Les extractions des huiles essentielles par hydro distillation des parties aériennes des vingt populations du *C. spinosa* ont données des rendements en huiles essentielles très faibles de  $0,02 \pm 0,01\%$ . Cette variabilité en rendement peut être due à plusieurs facteurs, dont l'origine géographiques, la période de récolte ainsi le temps de séchage.

L'investigation chimique des huiles essentielles par chromatographie en phase gazeuse a permis l'identification de 101 composés représentant un pourcentage de  $94,64 \pm 4,87\%$  des produits volatiles totaux de ces huiles dont l'acide palmitique avec une moyenne de  $19,82 \pm 13,97\%$ , n-nonanal avec une teneur de  $13,97 \pm 7,50 \%$  représentent les composés majoritaire. Les résultats de la composition chimique des huiles montrent une variation qualitative et quantitative dans la composition chimique des huiles. Cette étude relève la richesse des huiles de *C. spinosa* en acides gras, alcanes et aldéhydes.

La caractérisation des huiles essentielles nous a permis d'identifier pour la première fois plusieurs chémotypes Algériens, le chémotype acide hexadécanoïque,  $\rho$  cymene-2,5-dimethoxy caractérise les populations de Ferdjioua, Ain El Kbira, Ain Sebt, Zeghaia, Dehamcha et Djemila, le chémotype  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ - pinene caractérise les populations de Beni Aziz, Kherrata et Tizi'n Bechar. Alors que le chémotype de n-nonanal, isopulegyl acetone caractérise le reste des populations (Amoucha, Bibans, Allaghen, Beni Fouda, Ait Allouane, Hasnaoua, Bordj Zemoura, Theniet En Naser, Colla, Aftis et Mansoura).

Les tests d'activité antimicrobienne réalisés *in vitro* par la méthode d'aromatogramme, ont permis d'évaluer l'activité des huiles sur neuf espèces bactériennes. Les résultats montrent une activité très variable à travers les populations, elles rapportent un effet inhibiteur important des huiles concentrées sur certaines espèces bactériennes. La plus grande sensibilité à l'huile est observée chez *Bacillus cereus*. La bactérie *Escherichia coli* est la plus résistante aux huiles de la majorité des populations.

Enfin, l'activité antioxydante a également été évaluée, par deux méthodes. Les résultats de la méthode de DPPH garantissent que tous les huiles des populations testés ont une capacité anti-radicalaire importante dose-dépendante. Les huiles de plusieurs populations de *C. spinosa* ont montré un pouvoir antioxydant intéressant avec une IC50 inférieure à celle du BHT. La méthode de l'HPTLC confirme analytiquement le pouvoir antioxydant des huiles de *C. spinosa* dans la mesure où une décoloration des taches du mauve au blanc a été observée. Ces sources potentielles d'antioxydants naturels peuvent être exploitées dans des préparations alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. *C. spinosa* est une plante à caractère médicinal qui justifie sa place importante dans la phyto-médecine traditionnelle méditerranéenne.

### Perspectives

Comme perspective dans la continuité de ce travail il serait intéressant de d'étayer cette recherche en :

- Testant d'autres méthodes d'extraction et leurs influences sur le rendement et la composition chimique des huiles essentielles.
- Etendre l'activité antimicrobienne à d'autres souches bactériennes et fongiques.
- Mettre en évidence l'activité antioxydante avec d'autres méthodes et d'évaluer l'activité insecticide, anti-inflammatoires et d'autres activités tant au niveau *in vitro* qu'*in vivo*.
- Fractionnement les huiles essentielles, on isolant et caractérisant les composants responsables des différentes activités biologiques.
- Etude de l'efficacité de ces extraits dans le domaine alimentaire afin d'établir leur utilité comme agents antimicrobiens ou antioxydants naturels dans la sécurité alimentaire.

Des études complémentaires pourront être envisagées dans plusieurs domaines à développer.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

## Références Bibliographiques

- Abu-Zeid A.N., (1988). Aromatic Plants and their Agricultural and Pharmaceutical Products. 1<sup>st</sup> edition. Al Dar Al Arabia for Printing and Distribution. Cairo, Egypt, 463p.
- Abou-Zeid H.M., Bidak L.M., Goh Y.M., (2014). Phytochemical screening and antimicrobial activities of some wild medicinal plants of the western mediterranean coastal region Egypt. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 5(10): 4445-4455.
- Acquarone L., Bernardini A.F., Costa J., Montier E., Tambini D., (1993). Extraction d'huiles essentielles par hydrodiffusion. Rivista Italiana EPPOS (spécial 11èmes JIHE sept-92), 473-478.
- Adams R.P., (2007). Identification of essential oils components by Gas Chromatography-Mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation Carol Stream, IL, USA.
- AFNOR., (1992). Association Française de normalisation, recueil des normes françaises : Huiles essentielles, 3<sup>ème</sup> Ed. AFNOR. Paris, 798p.
- AFNOR., (2000). Recueil de normes : les huiles essentielles, Monographies relatives aux huiles essentielles ». Tome 2, Paris, 663p.
- Afsharypuor S., Jeiran K., Jazy A.A., (1998). First investigation of the flavour profiles of leaf, ripe fruit and root of *Capparis spinosa* var. *mucronifolia* from Iran. Pharm. Acta Helv, 72: 307-309.
- Aghel N., Rashidi I., Mombeini A., (2007). Hepatoprotective activity of *Capparis spinosa* root bark against CCl<sub>4</sub> induced hepatic damage in mice. Iran. Pharmaceutical Research Journal, 6: 285–290.
- Ahmed M., (1986). Vegetation of some foothills of Himalayan range in Pakistan. Pakistan Journal of Botany, 18: 261–269.
- AL-Azawi A.H., Ghaima K.K., Salih H.H., (2018). Phytochemical, antibacterial and antioxidant activities of *Capparis spinosa* L. Cultivated in Iraq. Bioscience research, 15(3): 2611-2618.
- Al-Bayati F.A et Al-Jarjry M.T., (2007). Antibacterial Activity from Different Parts of *Capparis spinosa* L. Journal of Education Sciences, 19(2). 35-44.
- Ali-Shtayeh M.S., Abu Ghdeib SI., (1999). Antifungal activity of plant extracts against dermatophytes. Mycoses, 42: 665–672.
- Ali SS., Kasoju N., Luthr A., Singh A., Sharanabasava H., Sahu A., Bora U., (2008). Indian medicinal herbs as sources of antioxidants. Food Research International, 41(1): 1-15.
- Aliyazicioglu R., Tosun G., Yayli N., Eyüpoğlu O.E., (2015). Characterisation of volatile compounds by spme and gc-fid/ms of capers (*Capparis spinosa* L.). African Journal of Agricultural Research, 10(21): 2213-2217.

- Allaith A.A.A., (2016). Assessment of the antioxidant properties of the caper fruit (*Capparis spinosa* L.) from Bahrain. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 19: 1-7.
- Al-Said M.S., Abdelsattar E.A., Khalifa S.I., El-Feraly F.S., (1988). Isolation and identification of an anti-inflammatory principle from *Capparis spinosa*. Pharmazie, 43: 640-641.
- Alvarruiz A., Rodrigo M., Miquel J., Giner V., Feria A., Vila R., (1990). Influence of brining and packing conditions on product quality of capers. Journal of Food Science, 55: 196-198.
- Al-Yemeni M. N., Zayed K. M., (1999). Ecology of some plant communities along Riyadh Al-Thumamah Road, Saudi Arabia. Saudi Journal of Biological Sciences, 6: 9–26.
- Anderson R.A., Roussel A.M., Zouari N., Mahjoub S., Matheau J.M., Kerkeni A., (2001). Potential anti-oxidant effects of zinc and chromium supplementation in people with type 2 diabetes mellitus. Journal of the American College of Nutrition, 20(3): 212-218.
- Andrade G., Esteban E., Velasco L., Lorite M. J., Bedmar E. J., (1997). Isolation and identification of N<sub>2</sub>-fixing microorganisms from the rhizosphere of *Capparis spinosa* (L.). Plant Soil, 197: 19–23.
- Ara K.M., Karami M., Raofie F., (2014). Application of response surface methodology for the optimization of supercritical carbon dioxide extraction and ultrasound-assisted extraction of *Capparis spinosa* seed oil. The Journal of Supercritical Fluids, 85: 173– 182.
- Archana B., Nabasree D., Bratati D., (2005). In vitro study of antioxidant activity of *Syzygium cumini* fruit. Food Chemistry, 90(4): 727-733.
- Arena A., Bisignano G., Pavone B., Tomaino A., Bonina F.P., Saija A., Cristani M., D'Arrigo M., Trombetta D., (2007). Antiviral and Immunomodulatory Effect of a Lyophilized Extract of *Capparis spinosa* L. Buds. Phytotherapy Research, 22(3), 313-317.
- Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Witier P., (1995). Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Ed Masson, Paris, 720p.
- Aruoma O.I., (1998). Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. Journal of the American Oil Chemists' Society, 75(2): 199-212.
- Babili M., (2015). Benefiting Commercially from Untapped Plant Natural Resources: Caper as a Case study. Ministry of agriculture and agrarian reform, National Agricultural Policy Center. Damascus, Syria, 48p.
- Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M., (2008). Biological effects of essential oils. Food Chemical Toxicology, 46: 446–475.

- Bakr R.O., El Bishbishy M.H., (2016). Profile of bioactive compounds of *Capparis spinosa* var. *aegyptiaca* growing in Egypt. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 26: 514–520.
- Barbera G., (1991). Programme de recherche Agrimed : le Câprier (*Capparis* spp.). Commission des Communautés Européennes, Direction générale de l'agriculture EUR 13614. FR. Office des Publications Officielles, Luxembourg. 72 p.
- Başer K.H.C., Buchbauer G., (2010). Handbook of essential oils: science, technology, and applications. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 975p.
- Beaudeux J.L., Durand G., (2011). Biochimie médicale : marqueurs actuels et perspectives (2e ed.). Médecine sciences publications Lavoisier, Paris. 601p.
- Behnaz M., Asli E., Davood S., Atena A., (2012). Quantitative analysis of quercetin in different parts of *Capparis spinosa* by HPLC. *Annals of Biological Research*, 3(12): 5775- 5778.
- Belaïch R., Boujraf S., (2016). Facteurs inflammatoires et stress oxydant chez les hémodialysés : effets et stratégies thérapeutiques. *Médecine des Maladies Métaboliques*. 10(1): 38-42.
- Benseghir L.A., (2014). Biofacteurs de développement du Câprier épineux (*Capparis spinosa* L.) En Algérie, Thèse de Doctorat en Biologie Végétale. Université Badji Mokhtar faculté des sciences Annaba, 181p.
- Benseghir L.A., Seridi R., (2007). Le câprier, une espèce arbustive pour le développement rural durable en Algérie. *Méditerranée*, 109: 101-105.
- Berger M.M., (2006). Manipulations nutritionnelles du stress oxydant : état des connaissances. *Nutrition Clinique et Métabolisme*, 20(1): 48-53.
- Besombes C., (2008). Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydrothermo-mécanique d'herbes aromatiques. Applications généralisées. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle, 289p.
- Binet P., Brunel J.P., (1967). *Physiologie Végétale*. Tome II. Edition Doin., Paris, 1156 p.
- Boga C., Forlani L., Calienni R., Hindley T., Hochkoeppler A., Tozzi S., Zanna N., (2011). On the antibacterial activity of roots of *Capparis spinosa* L. *Natural Product Research*, 25(4): 417–421.
- Bonina F., Puglia C., Ventura D., Aquino R., Tortora S., Sacchi A., Saija A., Tomaino A., Pellegrino M.L., De Capraris P., (2002). In vitro antioxidant and in vivo photoprotective effects of a lyophilized extract of *Capparis spinosa* L. buds. *Journal of Cosmetic Science*, 53: 321-335.
- Bouriche H., Karnouf N., Belhadj H., Dahamna S., Harzalah D., Senator A., (2011). Free radical, metal-chelating and antibacterial activities of methonolic extract of *Capparis spinosa* buds. *Advances in Environmental Biology*, 5(2): 281-287.



- Boyle W., (1955). Spices and essential oils as presservatives. The American Perfumer and Essential Oil Review, 66: 25-28.
- Braga P.C., Dal Sasso M., Culici M., Galastri L., Marceca M.T., Guffanti E.E., (2006). Antioxidant potential of thymol determined by chemiluminescence inhibition in human neutrophils and cell-free systems. Pharmacology, 76(2): 61-68.
- Brand J.C., Cherikoff V., (1985). Plants for Arid Land Chapter: The nutritional composition of Australian Aboriginal food plants of the desert region. George Allen and Unwin, London, 53-68 P.
- Bravo-Santano N., Ellis J.K., Calle Y., Keun H.C., Behrends V., Letek M., (2019). Intracellular *Staphylococcus aureus* elicits the Production of Host Very Long-Chain Saturated Fatty Acids with Antimicrobial Activity. Metabolites Journal, 9: 148-159.
- Bronze M.R., and Boas, L.F.V., (1998). Characterisation of brandies and wood extracts by capillary electrophoresis. Analisis, 26: 40-47
- Bruneton J., (1987). Eléments de phytochimie et de pharmacognosie. Lavoisier, Paris, 585p.
- Bruneton J., (1993). Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales, Tec and Doc. Lavoisier, Paris, 2ème édition, 915 p.
- Bruneton J., (1999). Pharmacognosie. Phytochimie, plantes médicinales. 3ème édition technique et documentation Lavoisier, Paris, 1120p.
- Buchanan B.B., Gruissem W., Jones R.L., (2000). Biochemistry & Molecular Biology of plants. American Society of plant Physiologists. Rockville, Md, 1367p.
- Buronzo A. M., (2008). Grande guide des huiles essentielles. Hachette Pratique, Paris, 256p.
- Burt S., (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. International Journal of Food Microbiology, 94: 223–253.
- Carson C.F., Mee B.J., Riley T.V., (2002). Mechanism of action of *Melaleuca alternifolia* (tea tree) oil on *Staphylococcus aureus* determined par time-kill, lysis, leakage and salt tolerance assays and electron microscopy. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 46 (6): 1914-1920.
- Chadefaud M., Emberger L., (1960). Traite De Botanique Systématique, Volume 1. Masson, 2557p.
- Chahlia N., (2009). Effect of *Capparis decidua* on hypolipidemic activity in rats. Journal of Medicinal Plants Research, 3(6): 481-484.
- Chaintreau A., Joulain D., Marin C., Schmidt C.O., VEY M., (2003). GCMS Quantitation of fragrance compounds suspected to cause skin reactions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(22): 398-403.

- Chalak L., Perin A., Elbitar A., Chehade A., (2007). Phenotypic diversity and morphological characterization of *Capparis spinosa* L. in Lebanon. *Biologia. Tunisie*, 4: 28–32.
- Charles D.J., (2012). Antioxidant properties of spices, herbs and other sources. Edition Springer Science & Business Media, 612p.
- Chemat F., (2009). Essential oils and aromas: Green extractions and Applications. HKB Publishers, Dehradun, 311 p.
- Chemat F., Lucchesi M.E., (2005). Extractions assistées par micro-ondes des huiles essentielles et des extraits aromatiques. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 20:77-100.
- Cooremans B., (1999). An unexpected discovery in Medieval Bruges (Flanders, Belgium): seeds of the caper (*Capparis spinosa* L.). *Environmental Archaeology* 4(1): 97-101.
- Cotelle N., Bernier J.L., Catteau J.P., Pommery J., Wallet J.C., Gaydou E.M., (1996). Antioxidant properties of hydroxy-flavones. *Free Radical Biology and Medicine*, 20(1): 35-43.
- Cox S.D., Gustafson J.F., Warmington J.R., Wyllie S.G., (1991). In vitro antimicrobial activity and chemical composition of *Malaleuca alternifolia* essential oils. *Journal of Applied Microbiology*, 88:170-175.
- Cox S.D., Mann C.M., Markham J.L., Bell H.C., Gustafson J.E., Warmington J.R., Wyllie S.G., (2000). The mode of antimicrobial action of the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (tea tree oil). *Journal of Applied Microbiology*, 88(1): 170-175.
- Cristiani M., D'arrigo M., Mandalari G., Castelli F., Sarpietro M.G., Micieli D., (2007). Interaction of four monoterpenes contained in essential oils with model membranes: Implications for their antibacterial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(15): 6300-6308.
- Cseke L.J., Kirakosyan A., Kaufman P.B., Warber S.L., Duke J.A., Briemann H.L., (2006). *Natural Products from Plants*. 2nd edition .CRC PressTaylor & Francis Group, Boca Raton, London, 632p.
- Curado M.A., Oliveira C.B.A., Jesus J.G., Santos S.C., Seraphin J.C., Ferri P.H., (2006). Environmental factors influence on chemical polymorphism of the essential oils of *Lychnophora ericoides*. *Phytotherapy*, 67: 2363-2369.
- Daferera D.J., Ziogas B.N., Polissiou M.G., (2003). The effectiveness of plant essential oils on the growth of *Botrytis cinerea*, *Fusarium* sp. and *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis*. *Crop. Protection*, 22(1):39–44.
- Delaquis P.J., Stanich K., Girard B., Mazza G., (2002). Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *International Journal of Food Microbiology*, 74:101-109.

- De Maack F., Sablier M., (1994). Couplage chromatographiques avec la spectrométrie de masse. Dossier : P2614. Vol papier n° : TA3. Bases documentaires, Techniques d'analyse.
- Desjobert J.M., Bianchini A., Tommy P., Costa J., Bernardini A.F., (1997). Etude d'huiles essentielles par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. Application à la valorisation des plantes de la flore Corse. *Analysis*, 25(6): 13-16.
- Dorman H.J.D., Deans H.J.D., (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, 88(2) 308–316.
- Duman H., Canatan D., Alanoglu G., Sutcu UR., Nayir T., (2013). The antioxidant effects of *Capparis ovata* and deferasirox in patients with thalassemia major. *Journal of Blood Disorders Transfusion* 4(3):142–145.
- Dung N.T., Kim J.M., Kang S.C., (2008), Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and the ethanol extract of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr and Perry buds. *Food and Chemical Toxicology*, 46(12): 3632-3639p.
- Eddouks M., Lemhardi A., Michel J. B., (2004). Caraway and caper potential antihyperglycaemic plants in diabetic rats. *Journal of Ethnopharmacol*, 94 (1):143–148.
- Eddouks M., Maghrani M., Lemhadri A., Ouahidi M.L., and Jouad H., (2002). Ethnopharmacological survey of medicinal plants used for the treatment of diabetes mellitus, hypertension and cardiac diseases in the south-east region of Morocco (Tafilalet). *Journal of Ethnopharmacol*, 103 (2-3): 82–97.
- Edris A.E., (2007). Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: A review. *Phytotherapy Research*, 21 (4): 308-323.
- El Kalamouni C., (2010). Caractérisations chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées. Thèse de Doctorat, université de Toulouse, 228p.
- El-Naser Z., (2016). Analysis of essential oil of *Capparis spinosa* L. leaves and interaction between *Pieris brassicae* L. (Lepidopteran) which attack caper and natural enemy *Cotesia glomerata* (L.). *International Journal of ChemTech Research*, 9(7): 477-485.
- Ernest S., (2011). Top 100 Exotic Food Plants. Ed CRC Press Boca Raton London, 708p.
- Evans W.C., (2009). Trease and Evan's Pharmacognosy. 16th edition, W.B.Saunders London, 603p.
- Fadili K., Zerkani H., Amalich S., Zair T., (2017). Etude phytochimique et évaluation de l'activité antioxydante des feuilles et des fruits du *Capparis spinosa* L. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, 5(2):108-118.

- Fauchère J.L., Avril J.L., (2002). Bactériologie générale et médicale. Ellipses Editions, Paris, 365 p.
- Favier A., (2003). Le stress oxydant : Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. L'actualité chimique, 14: 108-115p
- Feng X., Lu J., Xin H., Zhang L., Wang Y., Tang K., (2011). Anti-arthritic active fraction of *Capparis spinosa* L. fruits and its chemical constituents. Yakugaku Zasshi Journal of the Pharmaceutical Society of Japan, 131(3):423-429.
- Festy D., (2008). Ma bible des huiles essentielles. Leduc. S Ed., Paris, 550p.
- Fici S., (2014). A taxonomic revision of the *Capparis spinosa* group (Capparaceae) from the Mediterranean to Central Asia. Phytotaxa. 174 (1): 1–24.
- Figueredo G., (2007). Étude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne. Thèse de doctorat en Chimie Organique université BLAISE PASCAL France, 194p.
- Finar I.L., (1994). Organic chemistry, Edition, Longman Scientific & Technical, New York, 965p.
- Flemming K., (2000). Aromatherapy massage is associated with small transient reductions in anxiety. British Medical Journal, 3(4): 118-120.
- France-Ida J., (1996). Bref survol de diverses méthodes d'extraction d'huiles essentielles. Infoessence, 3: 5-6.
- Gadgoli, C., and Mishra, S. H. (1999). Antihepatotoxic activity of p-methoxy benzoic acid from *Capparis spinosa*. Journal of Ethnopharmacol, 66(2): 187–192.
- Garnéro J., (1985). Les problèmes rencontrés au cours de l'obtention des huiles essentielles : le cas des huiles des labiées (1ère partie), Phytotherapy, 13: 5-8.
- Garnéro J., (1996). Huiles essentielles. Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physicochimiques, 345: 1-39.
- Germano M.P., DePasquale R., D'Angelo V., Catania S., Silvari V., Costa C., (2002). Evaluation of extracts and isolated fraction from *Capparis spinosa* L. buds as an antioxidant source. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50:1168–1171.
- Ghorbel A.A., Ben Salem-Fnayou S., Khouildi H., Skouri H., Chibani F., (2001). Le Câprier Caractérisation et Multiplication. Des modèles biologiques à l'amélioration des plantes. Journées Scientifiques du Réseau AUF : Biotechnologie Végétale : Amélioration des plantes et sécurités alimentaires. Montpellier, 157-172 p.
- Goudable J., Favier A., (1997). Radicaux libres oxygénés et antioxydants. Nutrition Clinique et Métabolisme, 11(2): 115-120.

- Granger R.O., Passet J., (1973). *Thymus vulgaris* spontane de France : Races chimiques et chemotaxonomie. Photochemistry, 12: 1683-1691.
- Guenther E., (1948). The essential Oils Volume one. D. Van Nostrand, New York, 457p.
- Guignard J.L., (2000). Biochimie végétale. 2ème édition de l'abrégé, ed Dunod, Paris, 274p.
- Gull T., Sultana B., Bhatti I.A., Jamil A., (2015). Antibacterial potential of *Capparis spinosa* and *Capparis decidua* extracts. International journal of Agriculture and Biology, 17(4): 727–733.
- Haciseferoğullari H., Özcan M.M., Duman E., (2011). Biochemical and technological properties of seeds and oils of *Capparis spinosa* and *Capparis ovata* plants growing wild in Turkey. Journal of Food Process Technol, 2(6):1-6.
- Hajji S., Beliveau J., Simon D., (1985). Comparative study of an essential oil obtained according to two different extraction procedures: steam distillation and hydro-diffusion”. Actes - Colloq. Int. Plant. Aromat. Med. Maroc, 229-230.
- Halliwel B., (1994). Free radicals, antioxidants and human disease: curiosity, cause or consequence?, Lancet, 344(8924):721-724.
- Hansen J.M., (1991). The Palaeoethnobotany of Franchthi Cave. Excavations at Franchthi Cave, Greece. Indian University Press, Bloomington, 18:135-137.
- Harris D.R., Masson V.M., Berezkin Y.E., Charles M.P., Gosden C., Hillman G.C., Kasparov A.K., Korobkova G.F., Kurbansakhatov K., Legge A.J., Limbrey S., (1993). Investigating early agriculture in Central Asia: new research at Jeitun, Turkmenistan. Antiquity, 67(255): 324–338.
- Helbaek, H., (1972). Samarran Irrigation Agriculture at Choga Mami in Iraq. Iraq, Published by: British Institute for the Study of Iraq, 34(1): 35–48.
- Huseini F.H., Hasani-Rnjbar S., Nayebi N., Heshma R., Sigaroodi K. F., Ahvazi M., Abbasi-Alaei B., Kianbakht S., (2013). *Capparis spinosa* L. (Caper) fruit extract in treatment of type 2 diabetic patients: a randomized double-blind placebo-controlled clinical trial. Complementary Therapies in Medicine, 21 (5):447–452.
- Hussain A.I., Anwar F., Sherazi S.T.H., Przybylski R., (2008). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. Food Chemistry, 108(3): 986-995.
- Ibn Sina., (1877). Kitab al-Qanun fi El-Tibb. Al-Munthanna Library, Beirut, 343 p. (Arabic)
- Infantino A., Tomassoli L., Peri E., Colazza S., (2008). Viruses, fungi and insect pests affecting caper. The European Journal of Plant Science and Biotechnology, 1(2): 170-179.
- Inocencio C., Rivera D., Obon C., Alcaraz F., Barrena J. A., (2006). A systematic revision of *Capparis* section *Capparis* (*Capparaceae*). Annals of the Missouri Botanical Garden, 93(1): 122–149.

- ISO., (1997). Norme ISO 9235 : Matières premières d'origine naturelle - Vocabulaire, 2p.
- Jacobs M., (1965). The genus *Capparis* (Capparaceae) from the Indus to the Pacific. *Blumea, Biodiversity, Evolution and Biogeography of Plants*, 12(3): 385–541.
- Janick J., Paull R.E., (2008). *The Encyclopedia of Fruit & Nuts*, Ed.CABI North American Office, USA, 993p.
- Jarvis C.E., Barrie R., Allan D.M., Reveal J.L., (1993). A List of Linnaean Generic Names and Their Types. Volume 127 de *Regnum vegetabile*. International Association for Plant Taxonomy by Koeltz Scientific Books, 100p.
- Jiang H.E., Li X., Ferguson D.K., Wang Y.F., Liu C.J., Li C.S., (2007). The discovery of *Capparis spinosa* L. (Capparidaceae) in the Yanghai Tombs (2800 years b.p), NW China, and its medicinal implications. *Journal of Ethnopharmacology*, 113(3): 409–420.
- Jollois R., Franchomme P., Pénoël D., (2001). *L'aromathérapie Exactement Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles*. Editions Roger Jollois, Paris, 490p.
- Jouad H., Rhiouani H., El Hilaly J.M., Eddouks M., (2001). Ethnobotanical survey of medicinal plants used for the treatment of diabetes, cardiac and renal diseases in the North centre region of Morocco (Fez–Boulemane). *Journal of Ethnopharmacol*, 77(2-3): 175–182.
- Jouhannau D.G., (1991). *La médecine des plantes aromatiques : Phyto-aromathérapie et les huiles essentielles de l'océan indien*, Azalées Editions, St Denis, 153 p.
- Kabara J.J., Swieczkowski M.D., Conley A.J., Truant J.P., (1972). Fatty Acids and Derivatives as Antimicrobial Agents. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2(1): 23-28.
- Kaloustian J., Hadji-Minaglou F., (2012). *La connaissance des huiles essentielles : qualilogie et aromathérapie Entre science et tradition pour une application médicale raisonnée*. Springer-Verlag France, Paris, 210p.
- Kamatou G.P.P., Viljoen A.M., (2010). A review of the application and pharmacological properties of  $\alpha$ -Bisabolol and  $\alpha$ -Bisabolol-rich oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(1): 1-7.
- Kelen M., Tepe B., (2008). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial properties of the essential oils of three *Salvia* species from Turkish flora. *Bioresource Technology*, 99(10): 4096-4104.
- Koechlin-Ramonatxo C., (2006). Oxygène, stress oxydant et suppléments antioxydants ou un aspect différent de la nutrition dans les maladies respiratoires. *Nutrition Clinique et Métabolisme*, 20(4) : 165-177.

- Kulisic-Bilusic T., Blazevic I., Dejanovic B., Milos M., Pifat G., (2010). Evaluation of the antioxidant activity of essential oils from caper (*Capparis spinosa*) and sea fennel (*Crithmum maritimum*) by different methods. *Journal of food biochemistry*, 34(1): 286-302.
- Kulisic-Bilusic T., Schmöller I., Schnäbele K., Siracusa L., Ruberto G., (2012). The anticancerogenic potential of essential oil and aqueous infusion from caper (*Capparis spinosa* L.). *Food Chemistry* 132(1): 261-267.
- Kunle O., Okogun J., Egamana E., Emojevwe E., Shok M., (2003). Antimicrobial activity of various extracts and carvacrol from *Lippia multiflora* leaf extract. *Phytomedicine*, 10(1): 59-61.
- Lagunez R.L., (2006). Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffée par induction thermomagnétique directe. Thèse Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 328p.
- Lahlou M., (2004). Methods to study phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytotherapy Research*. 18(6): 435-448.
- Lakhdar L., Hmamouchi M., Rida S., Ennibi O., (2012). Antibacterial activity of essential oils against periodontal pathogens: a qualitative systematic review. *APIDPM Santé tropicale*, 35(140) : 38-46.
- Lakrime M., (1997). Le câprier : importance économique et conduite technique. *Bulletin de transfert de technologie en agriculture*, n° 37, PNTTA. Rabat – Maroc, 12p.
- Lamarti A., Badoc A., Deffieux G., Carde J.P., (1994). Biogénèse des monoterpènes, localisation et sécrétion. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 133: 69-78.
- Lardry J.M., Haberkorn V., (2007). L'aromathérapie et les huiles essentielles. *Kinesither Rev*, 7(61): 14-17.
- Lecointre G., Le Guyader H., (2013). Classification phylogénétique du vivant, Tome 2, Éd. BELIN, Paris, 608 p.
- Lehucher-Michel M.P., Lesgards J.F., Delubac O., Stocker P., Durand P., Prost M., (2001). Stress oxydant et pathologies humaines : Bilan et perspectives préventives. *La Presse Médicale*, 30(21): 1076-1081.
- Leite P.M., Castilho R.O., (2017). Chemosystematics of Brassicales. *Biochemical Systematics and Ecology* 71: 205-211.
- Lemhadri A., Eddouks M., Sulpice T., Burcelin R., (2007). Antihyperglycaemic and anti-obesity effects of *Capparis spinosa* and *Chamaemelum nobile* aqueous extracts in HFD Mice. *American journal of pharmacology and toxicology*, 2 (3): 106–110.
- Levizou E., Drilias P., Kyparissis A., (2004). Exceptional photosynthetic performance of *Capparis spinosa* L. under adverse conditions of Mediterranean summer. *Photosynthesis*, 42(2): 229–235.
- Lieutaghi P., (2004). Le livre des arbres, arbustes & arbrisseaux. Éd. Actes Sud, France, 1322p.

- Liu H.J., Yang T., Cheng X.M., Wang C.H., (2014). Comparative evaluation of anti-inflammatory and analgesic activities of various medicinal parts of *Capparis spinosa*: a consideration of ecological environment and resource conservation. *Indian Journal of Pharmaceutical Science & Research*, 4(1): 53-59.
- Lograda T., (2010). Etude Caryologique et Phytochimique de Six Espèces Endémiques du genre *Genista* L. en Algérie. Thèse de doctorat en science biologie végétale, Université Ferhat Abbas Setif, 150p.
- Lograda T., Ramdani M., Chalard P., Figueredo G., (2013). Characteristics of essential oils of *rosmarinus officinalis* from eastern Algeria. *Global Journal of Research on Medicinal Plants & Indigenous Medicine*, 2(12): 794–807.
- López-Alarcón C., Denicola A., (2013). Evaluating the antioxidant capacity of natural products: A review on chemical and cellular-based assays. *Analytica Chimica Acta*, 763:1-10.
- Mahasneh, A.M. (2002). Screening of some indigenous Qatari medicinal plants for antimicrobial activity. *Phytotherapy Research*, 16(8): 751–753.
- Mahboubi M., Mahboubi A., (2014). Antimicrobial activity of *Capparis spinosa* as its usages in traditional medicine. *Herba Pol*, 60(1): 39–48.
- Maire R., (1965). Flore de l'Afrique du Nord, Volume XII, Encyclopédie biologique. LXVII, Édition, Le Chevalier, Paris, 405p.
- Mali R.G., Mahajan S., Patil K.S., (2005). Anthelmintic activity of root bark of *Capparis spinosa*. *Indian Journal of Natural Products*, 21: 50–51.
- Manikandaselvi S., Brindha P., (2014). Chemical standardization studies on *Capparis spinosa* L. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(1): 47-54.
- Marchese A., Arciola C.R., Barbieri R., Silva A.S., Nabavi S.F., Sokeng A.J.T., Izadi M., Jafari N.J., Sunter I., Daglia M., Nabavi S.M., (2017). Update on Monoterpenes as Antimicrobial Agents: A Particular Focus on p-Cymene. *Materials*, 10(8): 962-974.
- Margaux D., (2015). Les hélichryses (ou immortelles) en aromathérapie zoom sur l'Hélichryse italienne corse. Thèse de doctorat en pharmacie, université de Lorraine France, 123p.
- Marino M., Bersani C., Comi G., (2001). Impedance measurements to study the antimicrobial activity of essential oils from *Lamiaceae* and *Compositae*. *International Journal of food microbiology*, 67(3): 187-195.
- Marongiu B., Porcedda S., Piras A., Rosa A., Deiana M., Dessi A., (2004). Antioxidant activity of supercritical extract of *Melissa officinalis* Subsp. *Officinalis* and *Melissa officinalis* Subsp. *Inodora*. *Phytotherapy Research*, 18(10): 789-792.
- Mayer F., (2012). Utilisations thérapeutiques des huiles essentielles : étude de cas en maison de retraite. Thèse de Doctorat en pharmacie université de Lorraine, 92 p.



- Meddour A., Yahia M., Benkiki N., Ayachi A., (2013). Étude de l'activité antioxydante et antibactérienne des extraits d'un ensemble des parties de la fleur du *Capparis spinosa* L. Lebanese Science Journal, 14(1): 49-60.
- Mengal P., Mompon B., (1994). Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. Brevet international, WO 94/26853.
- Mengal P., Mompon B., (1996). Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. Brevet Européen, EP 698 076 B1.
- Merghache D., Boucherit-Otmani Z., Merghache S., Chikhi I., Selles C., Boucherit K., (2014). Chemical composition, antibacterial, antifungal and antioxidant activities of Algerian *Eryngium tricuspidatum* L. essential oil. Natural product research, 28(11): 795-807.
- Mnayer D., (2014). Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens. Thèse de Doctorat de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, France, 142p.
- Möller K., (2008). La distillation à l'alambic, un art à la portée de tous. Editorial UNICO, 152p.
- Mollica A., Stefanucci A., Macedonio G., Locatelli M., Luisi G., Novellino E., Zengin G., (2018). Chemical composition and biological activity of *Capparis spinosa* L. from Lipari Island. South African Journal of Botany, 120: 135-140.
- Molyneux P., (2004). The Use of the Stable Free Radical Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating Antioxidant Activity. Songklanakarin Journal of Science and Technology, 26(2): 211-219.
- Moore A.M.T., Hillman G.C., Legge A.J., (2000). Village on the Euphrates: From Foraging to Farming at Abu Hureyra. Oxford University Press, Oxford, 527 p.
- Moroh J.L.A., (2013). Résistance bactérienne et phyto-molécules antimicrobiennes issues de *Morinda morindoides*. Thèse université de Bretagne Occidentale, France, 197p.
- Mousavi S.H., Hosseini A., Bakhtiari E., Rakhshandeh H., (2016). *Capparis spinosa* reduces Doxorubicin-induced cardio-toxicity in Cardiomyoblast cells. Avicenna Journal of Phytomedicine, 6(5): 489-494.
- Muhaidat R., Al-Qudah M.A., Al-Shayeb A., Jacob H. J., Al-Jaber H.I., Hussein E., Al-Tarawneh I.N., Abu Orabi S.T., (2013). Chemical profile and antibacterial activity of crude fractions and essential oils of *Capparis ovata* Desf. and *Capparis spinosa* L. (*Capparaceae*). International Journal of Integrative Biology, 14(1): 39-47.
- Musallam I., Duwayri M., Shibli R.A., (2011). Micropropagation of caper (*Capparis spinosa* L.) from wild plants. Functional Plant Science and Biotechnology, 5: 17-21.

- Nikhat F., Satynarayana D., Subhramanyam E.V.S., (2009). Isolation, Characterisation and Screening of Antioxidant Activity of the Roots of *Syzygiumcumini* (L). Asian Journal of Research in Chemistry, 2(2): 218-221.
- NIST., (2002). Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, vers. 2.0. fiveash data, USA.
- Noailles M.C., (1965). L'évolution botanique. Éd du Seuil, le rayon de la science, France, 73 p.
- Nosti Vega M., Castro Ramos R., (1987). Los constituyentes de las alcaparras y su variación con el aderezo. Grasas y Aceites 38: 173–175.
- Orooba M.S.I., (2012). Evaluation of anti-bacterial activity of *Capparis spinosa* (Al-Kabara) and *Aloe vera* extracts against Isolates Bacterial Skin Wound Infections in -vitro and in-vivo. Kufa Journal For Veterinary Medical Sciences, 3(2) :23-35.
- Ouamba J.M., (1991). Valorisation Chimique des Plantes Aromatiques du Congo : Extraction et analyse des huiles essentielles, Oximation des aldéhydes naturels, Thèse de Doctorat d'État, Université de Montpellier II, 340 p.
- Oussalah M., Caillet S., Saucier L., Lacroix M., (2007). Inhibition effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli*, *Salmonella Typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. Food Control, 18(5): 414-420.
- Oussou K R., Youlou S., Kanko C., Guessennnd K.N., Boti J.B., Ahibo C., Casanova J., (2008). Etude chimique et activité antidiarrhéique des huiles essentielles de deux plantes aromatiques de la pharmacopée Ivoirienne. European Journal of Scientific Research, 1: 94-103.
- Özcan M., (1999). The physical and chemical properties and fatty acid compositions of raw and brined caper berries (*Capparis* spp.). Turkish Journal of Agriculture and Forestry 23: 771–776.
- Özcan M., Akgül A., (1999). Influence of species, harvest date and size on composition of capers (*Capparis* spp.) flower buds. Molecular Nutrition and Food Research, 42(2): 102-105.
- Özcan M., Ayden C., (2004). Physico-mechanical Properties, Chemical Analysis of Raw, and Brined Caper berries. Biosystems Engineering, 89(4): 521–524.
- Ozcan M.M., Chalchat J.C., (2007). The flavor profile of young shoots, flower buds, and unripe fruits of capers growing wild in turkey. Chemistry of Natural Compounds, 43(3) : 336–338.
- Ozenda P., (1977). Flore du Sahara. 2nd Edition, Centre national de la recherche scientifique, Paris, 630p.
- Ozenda P., (1991). Flore et végétation du Sahara. 3th Edition, Centre national de la recherche scientifique, Paris, 626 p.

- Paccalet Y., (1981). La flore méditerranéenne. Guide. Point Vert Éd Hatier. Paris, 126 p.
- Padrini F., Lucheroni M.T., (1996). Le grand livre des Huiles Essentielles- guide pratique pour retrouver vitalité, bien être et beauté avec les essences et l'aromassage. Energétiques avec plus de 100 photographies. Ed de Vecchi, Paris, 206p.
- Panico A.M., Cardile V., Garufi F., Puglia C., Bonina F., Ronsisvalle G., (2005). Protective effect of *Capparis spinosa* on chondrocytes. Life Science Journal, 77(20): 2479-2488.
- Paolini J., (2005). Caractérisation des huiles essentielles par CPG/Ir, CPG/SM-(IE et IC) et RMN du carbone-13 de *cistus albidus* et de deux *asteraceae* endémiques de Corse : *Eupatorium cannabinum* subsp. *corsicum* et *Doronicum corsicum*. Thèse doctorat université de Corse, 333p.
- Paris M., Hurabielle M., (1981). Abrégé de matière médicale (pharmacognosie) Tome 1 : généralités, monographies. Ed. Masson, Paris, 339p.
- Patel V., Sharma V., (2015). Antioxidant and antidiabetic effect of *Capparis spinosa* linn. In streptozotocin induced diabetic rats. European Journal of Biomedical and Pharmaceutical sciences, 2(1): 308-318.
- Pellecuer J., Jacob M., Simeon de Buechberg M., Allegrini J., (1980). Therapeutic value of the cultivated mountain savory (*Satureia Montana* L.). Acta Horti, 96 (187) : 35-39.
- Petanidou T., Van Laere A., Smets E., (1996). Change in floral nectar components from fresh to senescent flowers of *Capparis spinosa* (Capparidaceae) a nocturnally flowering Mediterranean shrub. Plant Systematics and Evolution, 199: 79-92.
- Pibiri M.C., (2006). Assainissement microbiologique de l'air et des systèmes de ventilation au moyen d'huile essentielle. Thèse doctorat. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 161p.
- Plazonić A., Bucar F., Maleš Z., Mornar A., Nigović B., Kujundžić N., (2009). Identification and Quantification of Flavonoids and Phenolic Acids in Burr Parsley (*Caucalis platycarpos* L.), Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. Molecules 14(7): 2466-2490.
- Ponce AG., Fritz R., Del Valle C., Roura S.I., (2003). Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 36(7): 679-684.
- Quézel P., Santa S., (1962-1963). Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales. Vol. 1, éd. C.N.R.S, Paris, 636p.
- Rajhi I., Ben Dhia M.T., Abderrabba M., Ouzari-Hadda I., Ayadi S., (2019). Phytochemical screening, in vitro antioxidant and antibacterial activities of methanolic extracts of *Capparis Spionsa* L. different parts from Tunisia. Journal of Materials and Environmental Sciences, 10(3): 234-243.

- Renfrew J.M., (1973). *Paleoethnobotany: The Prehistoric Food Plant of the Near East and Europe*. Columbia University Press, New York, 248 p.
- Rhizopoulou S., Ioannidi E., Alexandredes N., Argiropoulos A., (2006). A study on functional and structural traits of the nocturnal flowers of *Capparis spinosa* L. *Journal of Arid Environ*, 66(4): 635–647.
- Richard H., Peyron F., (1992). *Epices et aromates*. Ed. Tec. & Doc- Lavoisier. Paris, 340p.
- Richard H.M.J., Etievant P., (1997). Représentativité des extraits d'arômes réalisés au laboratoire, *Rivista Italiana EPPOS*, Numero spécial, 306-325.
- Rivera D., Inocencio C., Obon C., Alcaraz F., (2003). Review of food and medicinal uses of *Capparis* L. subgenus *Capparis* (*Capparidaceae*). *Economic Botany*, 57(4):515–534.
- Rivera D., Inocencio C., Obon C., Carreno E., Reales A., Alcaraz F., (2002). Archaeobotany of Capers (*Capparis*) (*Capparaceae*). *Vegetation History and Archaeobotany*, 11(4): 295–314.
- Roméo V., Ziino M., Giuffrida D., (2007). Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC-MS. *Food Chemistry*, 101(3):1272–1278.
- Roux-Sitruk D., (2008). *Conseils en aromathérapie*. 2ème édition, Le Moniteur des pharmacies, Pro-Officina, 187p.
- Safaei-Ghomi J., Abbasi Ahd A., (2010). Antimicrobial and antifungal properties of the essential oil and methanol extracts of *Eucalyptus largiflorens* and *Eucalyptus intertexta*. *Pharmacognosy Magazine*, 6(23) : 172–175.
- Samate A.D., (2002). Compositions chimiques d'huiles essentielles extraites de plantes aromatiques de la zone soudanienne du Burkina-Faso : valorisation. Thèse de Doctorat de 3eme cycle Mention : Chimie Organique, Université de Ouagadougou, 162p.
- Satyanarayana T., Mathews A.A., Vijetha P., (2008). Phytochemical and pharmacological Review of Some Indian *Capparis* Species. *Pharmacognosy Reviews*, 2(4) : 36-45.
- Scherer R., Godoy H.T., (2009). Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. *Food Chemistry*, 112(3): 654-658.
- Schmelzer G.H., Gurib-Fakim A., (2008). *Plantes médicinales*. PROTA, 1174 p.
- Schmidt., (1981). Hydrodiffusion SA, brevet suisse n° 2473058.
- Sefidkon F., Jalili A., Mirhaji T., (2001). Essential oil composition of three *Artemisia* spp. from Iran. *Flavour and Fragrance Journal*, 17(2): 150-152.
- Shauer M., (1998). Alternative approach Lavandula Vera an introduction to aromatherapy. *VA Nurs Today*, 6(3): 1-14.

- Sher H., Alyemeni M.N., (2010). Ethnobotanical and pharmaceutical evaluation of *Capparis spinosa* L., validity of local folk and Unani system of medicine. *Med. Plants Res*, 4(17): 1751–1756.
- Sherif M.M., El-Shiekh H.H., Elaasser M.M., Elbadry M.A., (2013). In vitro evaluation of antimicrobial and cytotoxic effects of Caper (*Capparis spinosa*). *Journal of Applied Sciences Research*, 9(4): 2944-2950.
- Sikkema J., De Bont J.A., Poolman B., (1995). Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons, *Microbiol Rev*, 59(2): 201-222.
- Sivropoulou A., Papanikolaou E., Nikolaou C., Kokkini S., Lanaras T., Arsenakis M., (1996). Antimicrobial and cytotoxic activities of origanum essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(5): 1202-1205.
- Smallfield B., (2001). Introduction to growing herbs for essential oils, medicinal and culinary purposes. *Crop & Food Research*, 45:1-4.
- Sozzi G.O., (2001). Caper Bush: Botany and Horticulture. *Horticultural Reviews*, 27: 125-188.
- Sozzi O.G., Vicente A.R., (2006). Capers and caper berries, in *Handbook of Herbs and Spices*, Ed K. V. Peter (Boca Raton, FL: Woodhead Publishing Limited; CRC Press), 230–256.
- Sultan A.O., Celik T.A., (2009). Genotoxic and antimutagenic effects of *C. spinosa* L. on the *A. cepa* L. root tip meristem cells. *Caryologia*, 62(2):114-23.
- Tagnaout I., Zerkani H., Mahjoubi M., Bourakhouadar M., Alistiqsa F., Bouzoubaa A., Zair T., (2016). Phytochemical Study, Antibacterial and Antioxidant Activities of Extracts of *Capparis spinosa* L. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 8(12): 1993-2006.
- Teisseire P.J., (1991). *Chimie des substances odorantes*. Ed. Tec & Doc, Lavoisier. Paris, 480p.
- Tepe B., Daferera D., Sokmen A., Sokmen M., Polissiou M., (2005). Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller (*Lamiaceae*). *Food Chemistry*, 90(3): 333–340.
- Tepe B., Donmez E., Unlu M., Candan F., Daferera D., Vardar-Unlu G., Polissiou M., Sokmen A., (2004). Antimicrobial and antioxidative activities of the essential oils and methanol extracts of *Salvia cryptantha* (Montbret et Aucher ex Benth.) and *Salvia multicaulis* (Vahl). *Food chemistry*, 84(4): 519-525.
- Tlili N., Elfalleh W., Saadaoui E., Khaldi A., Triki S., Nasri N., (2011). The caper (*Capparis* L.): Ethnopharmacology, phytochemical and pharmacological properties. *Fitoterapia*, 82(2): 93–101.
- Tlili N., Feriani A., Saadaoui E., Nasri N., Khaldi A., (2017). *Capparis spinosa* leaves extract: Source of bioantioxidants with nephroprotective and hepatoprotective effects. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 87: 171–179.

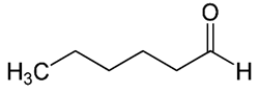
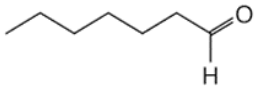
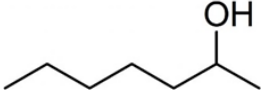
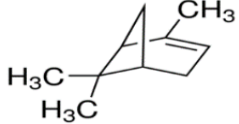
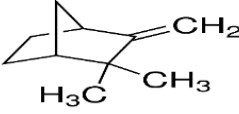
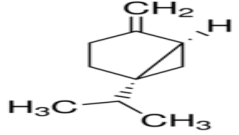
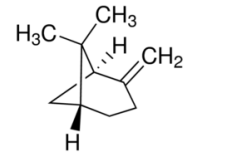
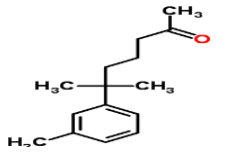
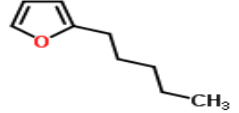
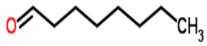
- Tlili N., Mejri H., Anouer F., Saadaoui E., Khaldi A., Nasri N., (2015). Phenolic profile and antioxidant activity of *Capparis spinosa* seeds harvested from different wild habitats. *Industrial Crops and Products*, 76: 930–935.
- Tohidpour A., Sattari M., Omidbaigi R., Yadegar A., Nazemi J., (2010). Antibacterial effect of essential oils from two medicinal plants against Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *Phytomedicine*, 17(2): 142-145.
- Torres R., Faini F., Modak B., Urbina F., Labbé C., Guerrero., (2006). Antioxidant activity of coumarins and flavonols from the resinous exudate of *Haplopappus multifolius*. *Phytochemistry*, 67(10): 984-987.
- Tranchant J., (1964). *Manuel de chromatographie en phase gazeuse*. Masson et Cie. Paris, 231p.
- Trombetta D., Occhiuto F., Perri D., Puglia C., Santagati N.A., Pasquale A.D., Saija A., Bonina F., (2005). Antiallergic and antihistaminic effect of two extracts of *Capparis spinosa* L. flowering buds. *Phytotherapy Research*, 19(1): 29–33.
- Trouillas P., Calliste C.A., Allais D.P., Simon A., Marfak A., delage C., Duroux J.L., (2003). Antioxidant, anti-inflammatory and antiproliferative properties of sixteen plant extracts used in the Limousin countryside as herbal tea. *Food chemistry*, 80(3): 399-407.
- Vacaresse N., Vieira O., Robbesyn F., Jürgens G., Salvayre R., Nègre-Salvayre A., (2001). Mildly Oxidized LDL Induces Activation of Platelet-Derived Growth Factor -Receptor Pathway. *British Journal of Pharmacology*, 132(8): 1777-1788.
- Valko M., Leibfritz D., Moncol J., Cronin M.T., Mazur M., Telser J., (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 39(1): 44-84.
- Van den dool H., Kratz P.D., (1963). A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. chromatogr*, 11: 463-471.
- Van der Veen M., Hamilton-Dyer S., (1998). A life of luxury in the desert the food and fodder supply to *Mons Claudianus*. *Journal of Roman Archeology*, 11: 101–116.
- Van Z.W., Bakker-Heeres J.A.H., (1984). Archaeobotanical studies in the Levant 2. Neolithic and Halaf levels at Ras Shamra. *Palaeohistoria* 26:151–170.
- Van Z.W., Bakker-Heeres J.A.H., (1985). Archaeobotanical studies in the Levant 4. Bronze Age sits on the North Syrian Euphrates. *Palaeohistoria*, 27: 247–316.
- Vekiari S.A., Protopapadakis E.F., Papadopoulou P., Papanicolaou D., Panou C., Vamvakias M., (2002). Composition and seasonal variation of the essential oil from leaves and peel of a lemon variety. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 5(1): 147-153.

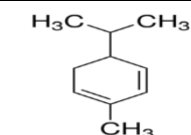
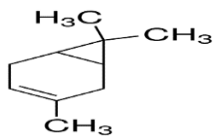
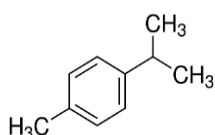
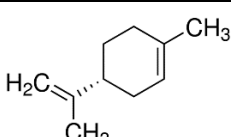
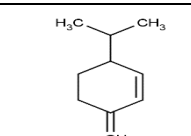
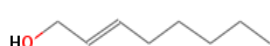
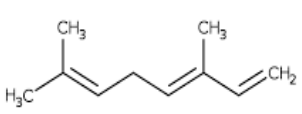
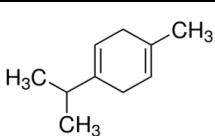
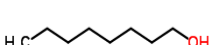
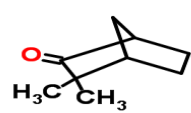
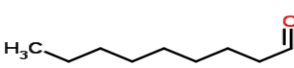
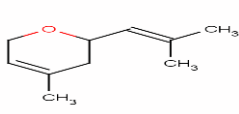
- Walters C., (2000), Guide illustré du bien-être, Aromathérapie. Könemann, Cologne. 144p.
- Willis J.C. (1988). A Dictionary of the Flowering Plants and Ferns. 8th Edition. Cambridge Univ, Cambridge, 792p.
- Yehye W.A., Rahman N.A., Ariffin A., Abd Hamid S.B., Alhadi A.A., Kadir F.A., Yaeghoobi M., (2015). Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): a review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 101: 295-312
- Yu L., Yang J., Wang X., Jiang, B., Sun Y., Ji Y., (2017). Antioxidant and antitumor activities of *Capparis spinosa* L. and the related mechanisms. *Journal of Oncology Reports*, 37(1): 357–367.
- Zhang M., Tucker G.C., (2008). *Capparaceae*. Flora of China. Beijing: Science Press, 7: 433–450.
- Zhengyi W., Raven P., Zhang L., (2008). Flora of China Illustration: Menispermaceae through Capparaceae. Missouri Botanical Garden Press, 520p.
- Zhiri A., (2006). Aromathérapie, Nutranews.Ed. fondation libre choix, 2-16p.
- Zhiri A., Baudoux D., (2005). Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies. Insrip Développement. Luxembourg, 80p.
- Zhou H., Jian R., Kang J., Huang X., Li Y., Zhuang C., Yang F., Zhang L., Fan X., Wu T., Wu X., (2010). Anti-inflammatory effects of caper (*Capparis spinosa* L.) fruit aqueous extract and the isolation of main phytochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(24): 12717–12721.
- Zohary M., (1960). The species of *Capparis* in the Mediterranean and the Near Eastern countries. *Bulletin of the Research Council*, 2: 49–64.

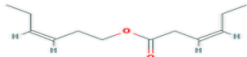
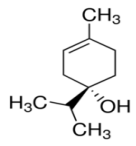
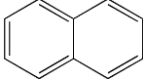
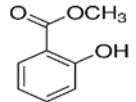
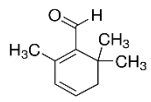
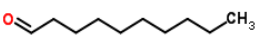
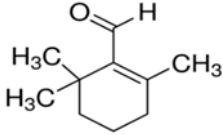
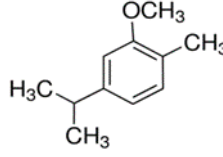
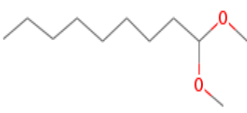
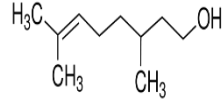
# ANNEXE

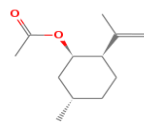
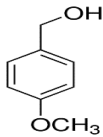
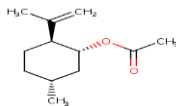
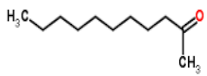
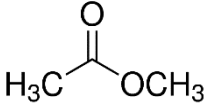
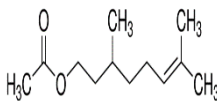
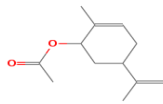
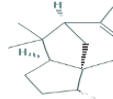
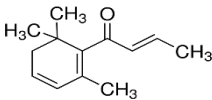
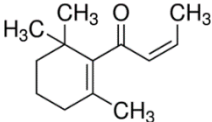
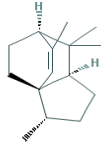


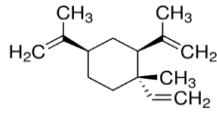
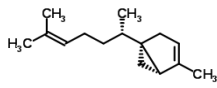
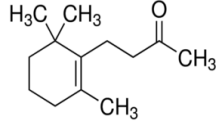
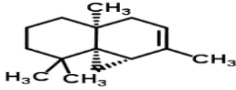
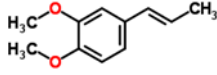
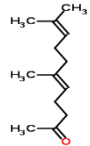
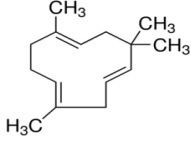
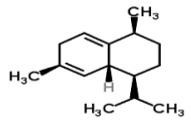
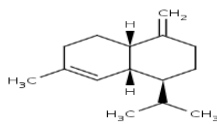
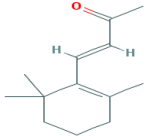
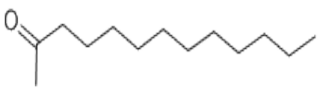
Annexe 1 : Liste des structures des constituants identifiés dans l'huile de *C. spinosa*

| Composants            | Formule empirique | Structure chimique                                                                    |
|-----------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Hexanal               | $C_6H_{12}O$      |    |
| n-Hexanol             | $C_6H_{14}O$      |    |
| Heptanal              | $C_7H_{14}O$      |    |
| n-Heptanol            | $C_7H_{16}O$      |     |
| $\alpha$ -pinene      | $C_{10}H_{16}$    |    |
| Camphene              | $C_{10}H_{16}$    |  |
| Sabinene              | $C_{10}H_{16}$    |  |
| $\beta$ -pinene       | $C_{10}H_{16}$    |  |
| Hepten-2-one-6-methyl | $C_{15}H_{22}O$   |  |
| Pentyl furan-2        | $C_9H_{14}O$      |  |
| Octanal (n)           | $C_8H_{16}O$      |  |

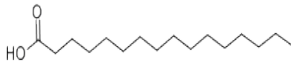
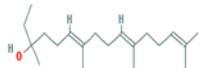
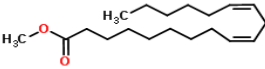
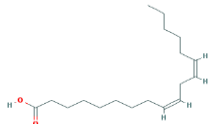
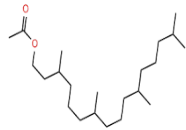
|                        |                 |                                                                                       |
|------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ -phellandrene | $C_{10}H_{16}$  |    |
| $\Delta^3$ -carene     | $C_{10}H_{16}$  |    |
| Cymene -para           | $C_{10}H_{14}$  |    |
| Limonene               | $C_{10}H_{16}$  |    |
| $\beta$ -phellandrene  | $C_{10}H_{16}$  |    |
| Octen-1-ol-2e          | $C_8H_{16}O$    |    |
| $\beta$ -ocimene (E)   | $C_{10}H_{16}$  |   |
| $\gamma$ -terpinene    | $C_{10}H_{16}$  |  |
| Octanol (n)            | $C_8H_{18}O$    |  |
| Camphenilone           | $C_9H_{14}O$    |  |
| Nonanal (n)            | $C_9H_{18}O$    |   |
| Nerol oxide            | $C_{10}H_{16}O$ |  |

|                          |                   |                                                                                       |
|--------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Nonanol (n)              | $C_9H_{20}O$      |     |
| Nonanol (n)              | $C_9H_{20}O$      |     |
| Nonen 1-al-(2Z)          | $C_9H_{16}O$      |    |
| Terpinen-4-ol            | $C_{10}H_{18}O$   |    |
| Naphthalene              | $C_{10}H_8$       |    |
| Methyl salicylate        | $C_8H_8O_3$       |    |
| Safranal                 | $C_{10}H_{14}O$   |   |
| Decanal (n)              | $C_{10}H_{20}O$   |  |
| Decanol-n                | $C_{10}H_{22}O$   |   |
| $\beta$ -cyclocitral     | $C_{10}H_{16}O$   |  |
| Carvacrol, methyl ether  | $C_{11}H_{16}O$   |  |
| Nonanal, dimethyl acetal | $C_{11}H_{24}O_2$ |  |
| Citronellol              | $C_{10}H_{20}O$   |  |

|                          |                   |                                                                                       |
|--------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Isopulegyl acetate       | $C_{12}H_{20}O_2$ |    |
| $\beta$ -Anisyl alcohol  | $C_8H_{10}O_2$    |    |
| Isopulegyl acetate iso   | $C_{12}H_{20}O_2$ |    |
| Undecanone <2>           | $C_{11}H_{22}O$   |    |
| Methyl acetate           | $C_3H_6O_2$       |    |
| Tridecane                | $C_{13}H_{28}$    |  |
| Citronellyl acetate      | $C_{12}H_{22}O_2$ |  |
| Carveol acetate          | $C_{12}H_{18}O_2$ |  |
| Funebrene 2-epi $\alpha$ | $C_{15}H_{24}$    |  |
| $\beta$ -damascenone (E) | $C_{13}H_{18}O$   |  |
| $\beta$ -damascone (Z)   | $C_{13}H_{20}O$   |  |
| $\alpha$ -duprezianene   | $C_{15}H_{24}$    |  |

|                          |                   |                                                                                       |
|--------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $\beta$ -elemene         | $C_{15}H_{24}$    |    |
| Sesquithujene            | $C_{15}H_{24}$    |    |
| $\beta$ -ionone dihydro  | $C_{13}H_{22}O$   |    |
| Thujopsene -cis          | $C_{15}H_{24}$    |    |
| Methyl isoeugenol-Z      | $C_{11}H_{14}O_2$ |    |
| Geranyl acetone          | $C_{13}H_{22}O$   |   |
| $\alpha$ -humulene       | $C_{15}H_{24}$    |  |
| Cadina-1(6),4-diene-cis- | $C_{15}H_{24}$    |  |
| n-Dodecanol              | $C_{12}H_{26}O$   |   |
| $\gamma$ -muurolene      | $C_{15}H_{24}$    |  |
| $\beta$ -ionone (E)      | $C_{13}H_{20}O$   |  |
| 2- Tridecanone           | $C_{13}H_{26}O$   |   |

|                           |                   |  |
|---------------------------|-------------------|--|
| Butylated hydroxytoluene  | $C_{15}H_{24}O$   |  |
| $\Delta$ -cadinene        | $C_{15}H_{24}$    |  |
| Hexenyl benzoate (3Z)     | $C_{13}H_{16}O_2$ |  |
| Hexyl benzoate (n)        | $C_{13}H_{18}O_2$ |  |
| Caryophyllene oxide       | $C_{15}H_{24}O$   |  |
| $\alpha$ -muurolol -epi   | $C_{15}H_{26}O$   |  |
| $\alpha$ -cadinol         | $C_{15}H_{26}O$   |  |
| Heptadecane               | $C_{17}H_{36}$    |  |
| Hexadecanol (n)           | $C_{16}H_{34}O$   |  |
| Nonadecane                | $C_{19}H_{40}$    |  |
| Farnesyl acetone (5E, 9E) | $C_{18}H_{30}O$   |  |
| 2- Pentadecanone          | $C_{15}H_{30}O$   |  |
| Methyl hexadecanoate      | $C_{17}H_{34}O_2$ |  |

|                         |                   |                                                                                       |
|-------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Hexadecanoic acid       | $C_{16}H_{32}O_2$ |     |
| Eicosene-1              | $C_{20}H_{40}$    |     |
| Pseudo phytol (6Z, 10E) | $C_{20}H_{36}O$   |    |
| Octadecanol (n)         | $C_{18}H_{38}O$   |     |
| Methyl linoleate        | $C_{19}H_{34}O_2$ |     |
| Heneicosane (n)         | $C_{21}H_{44}$    |    |
| Linoleic acid           | $C_{18}H_{32}O_2$ |   |
| Eicosane                | $C_{20}H_{40}$    |   |
| Docosene-1              | $C_{22}H_{44}$    |   |
| Docosane                | $C_{22}H_{46}$    |   |
| Phytol acetate (E)      | $C_{22}H_{42}O_2$ |  |
| Tricosane (n)           | $C_{23}H_{48}$    |  |
| Tetracosane (n)         | $C_{24}H_{50}$    |  |
| Pentacosane (n)         | $C_{25}H_{52}$    |   |
| Hexacosane              | $C_{26}H_{54}$    |   |

|                  |                |                                                                                    |
|------------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Octacosane       | $C_{28}H_{58}$ |  |
| Heptacosane      | $C_{27}H_{56}$ |  |
| Nonacosane       | $C_{29}H_{60}$ |  |
| Untriacontane    | $C_{31}H_{64}$ |  |
| Dotriacontane    | $C_{32}H_{66}$ |  |
| Triacontane      | $C_{30}H_{62}$ |  |
| Tritriacontane   | $C_{33}H_{68}$ |  |
| Tetratriacontane | $C_{34}H_{70}$ |  |



# Chemical composition and antibacterial activities of *Capparis spinosa* essential oils from Algeria

HALIMA BENACHOUR<sup>1</sup>, MESSAOUD RAMDANI<sup>1,✉</sup>, TAKIA LOGRADA<sup>1</sup>, PIERRE CHALARD<sup>2</sup>,  
GILLES FIGUERO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Natural Resource Valorization, SNV Faculty, Setif 1 University, 19000 Setif, Algeria. Tel. +21-3658 101010, ✉email: ramdanimesaoud@yahoo.com, ramdanimesaoud@univ-setif.dz

<sup>2</sup>Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 Clermont, Ferrand, France

<sup>3</sup>LEXVA Analytique, 460 Rue Du Montant, 63110 Beaumont, France

Manuscript received: 16 November 2019. Revision accepted: 18 December 2019.

**Abstract.** Benachour H, Ramdani M, Lograda T, Chalard P, Figueredo J. 2020. Chemical composition and antibacterial activities of *Capparis spinosa* essential oils from Algeria. *Biodiversitas* 21: 161-169. The essential oils of *Capparis spinosa* L. collected from six locations in Algeria were obtained by hydro-distillation. The chemical composition of oils was performed by GC-MS. The disc diffusion method is applied for the antibacterial activity. The extraction produced low yield (0.03%). The result of chromatographic analysis (GC/MS) leads to the identification of 33 components; palmitic acid (38.19%), nonanal-n (12.61%), cymene-2,5-dimethoxy-para (8.94%) and octacosane (5.49%) were the major components of these oils. The result of cluster analysis based on essential oils constituents showed the presence of three chemotypes, i.e., the chemotype of Nonanal-n-Cymen 2,5 dimethoxy para-Dodecanal, the chemotype of Nonanal-n-Hexadecanoic acid-tetracosane and the chemotype Tetracosane-n-pentyl furane-2-octacosane. In-vitro antimicrobial activity of caper oils against nine bacterial species showed that the oils have no activity against *E. coli* and have modest activities against eight other bacterial species tested; however, the desirability test shows that the oils used were not effective on the bacteria tested.

**Keywords:** Algeria, antimicrobial activity, *Capparis spinosa*, chemotype, desirability test, essential oil

## INTRODUCTION

*Capparis spinosa* L. (caper), of the *Capparaceae* family, is native to the Mediterranean region (Tesorieri et al. 2007). In Algeria, this species is easily found and widely growing in all areas, especially in sunny places and on dry and rocky areas (Quezel and Santa 1962).

Caper has been used in traditional phytomedicine as a tonic, aperitif, diuretic, and anti-inflammatory (Al-Said et al. 1988; Lieutaghi 2004; Panico et al. 2005; Zhou et al. 2010). It is also widely used as a condiment by the Greeks and Romans (Boga et al. 2011). In Algeria, the different parts of the plant are used to treat itching, mosquito bites, urticarial and also to treat asthma and digestive problems (Benseghir-Boukhari and Seridi 2007).

Phytochemical analysis showed that *C. spinosa* is rich in polyphenols and flavonoids (Bonina et al. 2002; Satyanarayana et al. 2008; Allaith 2014). Chemical compounds of *C. spinosa* essential oils from Iran showed a different part of the plant has different major chemical compounds. Leaf oil is characterized by thymol (26.4%), isopropyl isothiocyanate (11%), hexenal-2 (10.2%) and butyl isothiocyanate (6.3%), fruit oil is mainly composed of isopropyl isothiocyanate (52.2%) and methyl isothiocyanate (41.6%), while root oil contains methyl isothiocyanate (53.5%) and isopropyl isothiocyanate (31.4%) (Afsharypuor et al. 1998).

*Capparis spinosa* from Turkey is characterized by the presence of methyl isothiocyanate, i.e., 26.5% in young

shoots; 49.6% in floral buds (Ozcan and Chalchat 2007). The aromatic profile of *C. spinosa* from Italy shows 22.2% aldehydes, 21% esters, and 8.42% sulfur compounds (Romeo et al. 2007), while the essential oil of *C. spinosa* from Croatia contains 92.06% methyl isothiocyanate (Kulisic-Bilusic et al. 2009).

Caper from Jordan contains isopropyl isothiocyanate, methyl isothiocyanate, and butyl isothiocyanate (Muhaidat et al., 2013). The essential oil from Syria is rich in thymol, octanoic acid, methyl isothiocyanate, and hexenal-2 (El-Naser 2016). The oxygenated monoterpenes of Moroccan caper populations are represented by carvacrol, borneol, p-cymene,  $\alpha$ -pinene and linalool (Fadili et al. 2017). Phytochemical investigation of Algerian populations of *C. spinosa* showed that the major components were n-nonanal and palmitic acid (Benachour et al. 2017). The analysis of *C. spinosa* buds oil from Italy showed the presence of major compounds: docosane, nonacosane, palmitic acid and heptacosane (Mollica et al. 2018).

*Capparis spinosa* leaves from Egypt extracted with various solvents showed significant antibacterial activities against *Klebsiella pneumonia* and *Enterococcus faecalis* (Sherif et al. 2013). Aqueous extracts of the roots and fruits of *C. spinosa* showed potent antimicrobial activity against a wide range of microorganisms (Mahboubi and Mahboubi 2014; Gull et al. 2015). A study by Al-Azawi et al. (2018) showed that methanolic extract of *C. spinosa* leaves had potent antibacterial activity, particularly against *S. aureus*, *K. pneumonia*, and *E. coli*.

Al-Bayati and Al-Jarjry (2007) showed that the ethanolic and chloroform extracts of the aerial parts of the Iraqi caper have no antibacterial activity, while the root extracts have high antibacterial properties against Gram-positive bacteria. Compounds extracted from *C. spinosa* leaves showed activity on several bacterial species (Arian et al. 2018).

The objective of this work was to determine and compare the chemical composition of the essential oil of *Capparis spinosa* from several Algerian populations and to evaluate their antibacterial activities.

## MATERIALS AND METHODS

### Plant materials

*Capparis spinosa* is a shrub growing to 1 m or more climb and fall. It is a woody, spiny with opposite leaves alternate and sub-orbicular or oval 1 to 4 cm in length. Buds are 8 to 13 mm long, and the flowers are axillary solitary, white or pinkish-white, slightly unequal, and very numerous long stamens that extend beyond the calyx. The berries are ovoid oblong or pyriform, seeds convolute black kidney-shaped 3 mm long (Quezel and Santa 1962; Mayor 1965; Ozenda 1977; Satyanarayana et al. 2008).

The aerial parts of *Capparis spinosa* were collected from six locations in Setif and Mila of Algeria (Figure 2) during July 2017. Their geographical coordinates are listed in Table 1.

### Essential oil extraction

The air-dried materials were subjected to hydro-distillation for 3h using a Clevenger apparatus type. Voucher specimens were deposited in the herbarium of the Department of Biology and Ecology, Setif University, Algeria. The oil obtained was collected and dried over anhydrous sodium sulfate and stored in screw-capped glass

vials in a refrigerator at 4-5°C for further analysis. The yield based on the dry weight of the samples was calculated using the equation as follows:

$$\text{Yield of essential oil (\%)} = \frac{\text{weight of essential oil (g)}}{\text{weight of plant sample (g)}} \times 100$$



Figure 1. *Capparis spinosa* collected in Dehamcha region (Setif)

Table 1. Geographical coordinates of sampling locations

| Provinces | Localities    | Latitude (N) | Long (E)   |
|-----------|---------------|--------------|------------|
| Setif     | Dehamcha      | 36° 22' 56"  | 5° 35' 43" |
|           | Ain Sebt      | 36° 28' 54"  | 5° 42' 40" |
|           | Djemila       | 36° 23' 17"  | 5° 24' 39" |
|           | Ain El Kebira | 36° 21' 53"  | 5° 30' 07" |
| Mila      | Zeghaia       | 36° 28' 05"  | 6° 10' 21" |
|           | Ferdjioua     | 36° 24' 32"  | 5° 56' 45" |

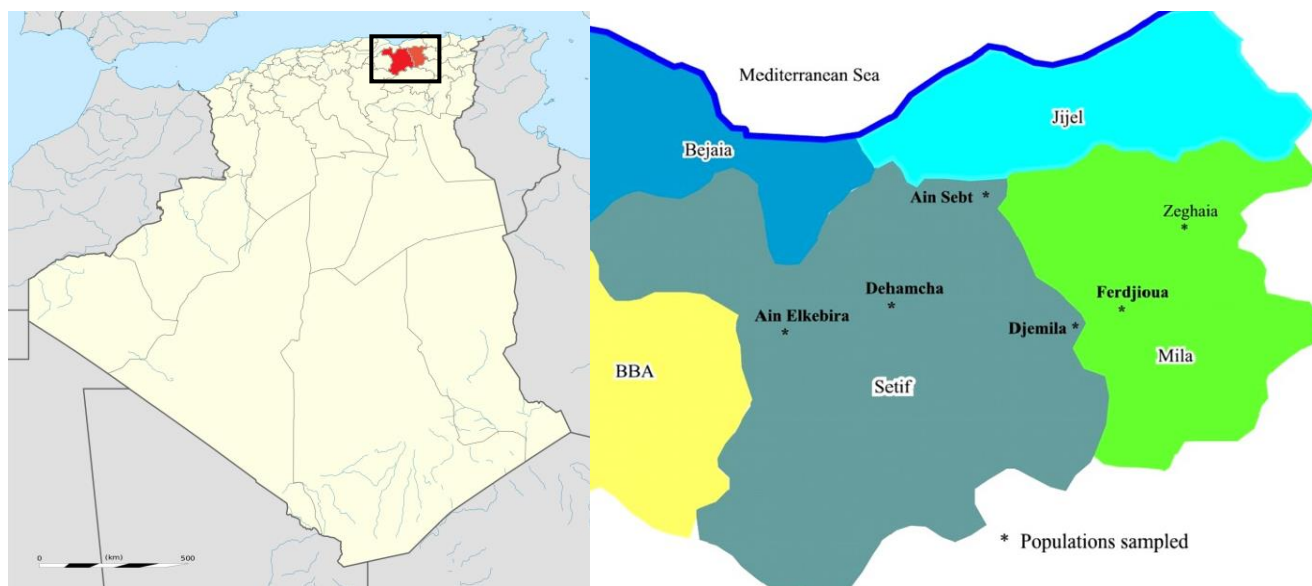


Figure 2. Sampling locations of *Capparis spinosa* in Setif (Djemila, Dehamcha, Ain Lekbira, Ain Sebt) and Mila (Ferdjioua, Zeghaia) provinces, Algeria

### Essential oil analysis

The essential oils were analyzed in a Hewlett-Packard gas chromatograph CPG/FID 7890, coupled to a gas chromatograph: CPG/MS 7890/5975C, equipped with a Column Apolar: DB5 MS (40m x 0.18mm; 0.18 $\mu$ m), programmed as follows: the initial temperature was set at 50°C for 5min, then increased to 300°C at a rate of 5°C/min. Helium was used as the carrier gas (1.0 ml/min); injection in split mode (1:30), injector, and detector temperature is 280°C with split 1/100. The mass spectrometer worked in EI mode at 70 eV; electron multiplier, 2500 V; ion source temperature, 180°C; MS data were acquired in the scan mode in the *m/z* range 33450. The identification of the components was based on comparison of their mass spectra with those of NIST mass spectral library (Masada 1979; NIST 2002) and those described by Adams as well as on comparison of their retention indices either with those of authentic compounds or with literature values (Adams 2007).

### Antibacterial activity assessment

The in-vitro evaluation of antimicrobial activity was performed by the disc diffusion method against five Gram-negative bacteria (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella enterica* ATCC 43972, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Proteus mirabilis* ATCC 35659 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853), and four Gram-positive bacteria (*Bacillus cereus* ATCC 11778, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 43300 and *Enterococcus faecalis* ATCC 51299). These bacteria were obtained from the Pasteur Institute of Algiers and M'Sila and the Microbiology laboratory of Setif University Hospital. The bacterial inoculums were prepared from overnight broth culture in physiological saline (0.8% NaCl) to obtain an optical density ranged from 0.08-0.1 at 625 nm. Muller Hinton agar (MHA) was poured in Petri dishes, solidified, and surface dried before bacteria inoculation. Sterile discs (6 mm) were placed on inoculated MHA, added with 10  $\mu$ l of stock solution of essential oil and diluted essential oil (1:2, 1:5 and 1:10 v:v of DMSO). DMSO was used as a negative control. Bacterial growth inhibition was determined as the diameter of the inhibition zones around the discs. The Petri dishes were incubated at 37°C for 18 to 24h aerobically. All the tests were performed in triplicate, and the means were calculated as final results. The sensitivity to essential oil was classified by diameter of inhibition halos as follows: not sensitive (-) for diameter less than 8 mm; sensitive (+) for diameter 9-14 mm; very sensitive (++) for diameter 15-19 mm and extremely sensitive (+++) for diameter larger than 20 mm (Ponce et al. 2003).

### Statistical analysis

Data were first subjected to Principal Components Analysis (PCA) to examine the relationships among the terpenes compounds and identify the possible structure of the population and study of variations in the composition of the essential oil of *Capparis spinosa*. Cluster analysis

(UPGMA) was carried out on the original variables and on the Manhattan distance matrix to seek for hierarchical associations among the populations. The cluster analysis was carried out using Statistica v10 software. All data of antibacterial activity were expressed as mean  $\pm$  SD. Statistical significance was analyzed by the three-way ANOVA and posthoc tests by using a co-stat v 6.4 software package. Differences with  $P < 0.05$  were considered significant.

### Desirability test

A desirability test is a tool for evaluating the effect of factors or variables, which can predict the effect of each factor of the design. The scales range from 0 (most unfavorable/undesirable values) to 1 (most desirable values).

## RESULTS AND DISCUSSION

Oil extraction by hydro-distillation of the aerial part of *C. spinosa* from six locations produced pale yellow oil. The yields of essential oils from these populations were very low, with an average of  $0.03 \pm 0.01\%$ . The chemical analysis of the essential oils by GC/MS led to the identification of 33 components representing an average of  $99.42 \pm 0.63\%$  of the total oil (Table 2).

The chemical composition of *C. spinosa* essential oils revealed palmitic acid as a major compound with an average of  $38.19 \pm 9.23\%$ , with the highest concentration found in the oil originated from the Ain Sebt population (51.20%). The other major compound was nonanal-n with an average of  $12.61 \pm 7.34\%$ , with the highest content observed in the population of Dehamcha (22.33%). Other constituents with high concentrations were cymene-2,5-dimethoxy-para ( $8.94 \pm 5.23\%$ ), octacosane ( $5.49 \pm 1.91\%$ ) and tetracosane-n ( $4.37 \pm 3.90\%$ ). The main components of the oils were fatty acids with an average of  $38.95 \pm 9.16\%$ , aldehydes ( $19.74 \pm 7.74\%$ ), and alkanes ( $15.16 \pm 5.46\%$ ) (Figure 3).

*Capparis spinosa* populations from different locations showed significant differences in the quality and quantity of the chemical composition of essential oils. The concentration of the components showed significant chemical variability (Figure 4), namely hexadecanoic acid ( $38.19 \pm 9.23\%$ ) was the component with the most considerable variation in populations, followed by nonanal ( $12.61 \pm 7.34$ ) and cymene-2,5-dimethoxy-para ( $8.94 \pm 5.23\%$ ).

The three-dimensional spatial projection of the six populations of *C. spinosa* showed that the chemical composition of the oils was very heterogeneous, which made it impossible to distinguish homogeneous groups (Figure 5).

To analyze the relationships between the populations, the UPGMA cluster analysis based on the Un-weighted pair-group average and the distance between City-block (Manhattan) was carried out. The results of analysis confirm differences in the chemical composition of

essential oils divides *C. spinosa* populations into two distinct clades (Figure 6).

UPGMA analysis results showed that there were two clusters of *C. spinosa*. The first cluster was the population of Ferdjioua, which separates from other populations characterized by high levels of tetracosane-n (11.72%), Pentyl furan-2 (10.15%), and octacosane (8.52%). These compounds were under-represented in other populations. The second cluster is characterized by the presence of hexadecanoic acid, which was divided into two subclades;

i.e., the first subclade united the two populations of Ain El Kbira and Ain Sebt), which was characterized by octacosane. The second subclade consists of the populations of Djemila, Zeghaia, and Dehamcha was characterized by significant levels of nonanal-n. The population of Djemila separated from the other two populations because of the presence of octacosane-n. Based on the cluster analysis of essential oil constituents, so three chemotypes were identified (Table 3).

**Table 2.** Chemical composition of *Capparis spinosa* essential oils collected from six locations in Algeria

|                           |      | Mila         |              | Setif        |              |              |              | Average | SD   |
|---------------------------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|------|
|                           |      | Ferdjioua    | Zeghaia      | Djemila      | Dehamcha     | Ain Lekbira  | Ain Sebt     |         |      |
| Yields (%)                | KI   | 0.03         | 0.02         | 0.03         | 0.02         | 0.02         | 0.04         | 0.03    | 0.01 |
| Compounds Nb              |      | 24           | 25           | 29           | 24           | 27           | 26           | 26      | 2    |
| Total                     |      | 99.63        | 99.29        | 99.97        | 99.68        | 98.21        | 99.75        | 99.42   | 0.63 |
| Hexanal                   | 803  | 0.31         | 0.93         | 0.41         | 0.73         | 0.49         | 0.54         | 0.57    | 0.23 |
| Hexanol-n                 | 873  | 0.10         | 1.89         | 0.99         | 0.57         | 2.34         | 1.03         | 1.15    | 0.83 |
| Heptanal                  | 899  | 0.22         | 0.54         | 0.00         | 0.45         | 2.15         | 0.27         | 0.61    | 0.78 |
| Heptanol-n                | 970  | 0.55         | 0.27         | 0.82         | 0.24         | 0.51         | 0.27         | 0.44    | 0.23 |
| Hepten-2-one-6-methyl-5   | 988  | 0.00         | 0.00         | 0.90         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.15    | 0.37 |
| Pentyl furan-2            | 991  | <b>10.15</b> | 1.77         | 0.65         | 0.00         | 0.89         | 0.65         | 2.35    | 3.86 |
| Octanal-n                 | 1005 | 0.53         | 1.12         | 0.88         | 1.83         | 0.84         | 2.06         | 1.21    | 0.60 |
| Octen-1-ol-2E             | 1032 | 0.00         | 0.00         | 1.47         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.25    | 0.60 |
| Octanol- (10,11)-n        | 1078 | 0.00         | 0.00         | 2.89         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.48    | 1.18 |
| Nonanal-n                 | 1116 | 1.49         | <b>17.72</b> | <b>10.84</b> | <b>22.33</b> | <b>8.47</b>  | <b>14.79</b> | 12.61   | 7.34 |
| Decanol-n                 | 1212 | 0.51         | 0.96         | 1.25         | 0.86         | 0.74         | 0.99         | 0.89    | 0.25 |
| Decanal-n                 | 1214 | <b>6.79</b>  | 3.28         | 1.23         | 4.93         | 1.39         | 2.60         | 3.37    | 2.16 |
| β-cyclocitral             | 1238 | 1.24         | 0.71         | 1.60         | 1.10         | 1.35         | 0.84         | 1.14    | 0.33 |
| Carvacrol, methyl ether   | 1246 | 0.00         | 0.00         | 0.58         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.10    | 0.24 |
| Nonanal, dimethyl acetal  | 1279 | 1.77         | 1.53         | 0.62         | 0.53         | 0.36         | 1.34         | 1.03    | 0.59 |
| Cymene-2,5-dimethoxy-para | 1308 | <b>8.63</b>  | <b>8.73</b>  | <b>16.40</b> | <b>11.29</b> | <b>0.27</b>  | <b>8.33</b>  | 8.94    | 5.23 |
| Arbozol-Endo-             | 1400 | 1.61         | 1.55         | 2.93         | 1.34         | 4.98         | 0.84         | 2.21    | 1.52 |
| Arbozol-Exo-              | 1425 | 2.28         | 0.92         | 0.97         | 1.18         | 0.78         | 0.38         | 1.09    | 0.64 |
| Geranyl acetone           | 1455 | 0.47         | 0.00         | 1.68         | 1.30         | 1.18         | 0.34         | 0.83    | 0.65 |
| Dodecanol-n               | 1480 | 0.96         | <b>6.80</b>  | <b>5.45</b>  | <b>3.99</b>  | <b>3.85</b>  | 0.54         | 3.60    | 2.46 |
| Tridecanone-2             | 1487 | 0.00         | 1.10         | 2.20         | 0.57         | 0.44         | 0.73         | 0.84    | 0.76 |
| Tridecanal                | 1722 | 1.33         | 1.94         | 2.11         | 1.10         | 1.01         | 0.80         | 1.38    | 0.53 |
| Pentadecanone-2           | 1930 | 0.00         | 0.62         | 0.90         | 0.00         | 0.51         | 0.00         | 0.34    | 0.39 |
| Methyl hexadecanoate      | 1948 | 1.47         | 0.36         | 0.91         | 0.49         | 0.76         | 0.57         | 0.76    | 0.40 |
| Hexadecanoic acid         | 1993 | <b>33.60</b> | <b>33.99</b> | <b>30.40</b> | <b>31.30</b> | <b>48.65</b> | <b>51.20</b> | 38.19   | 9.23 |
| Eicosane-1                | 2101 | 3.00         | 0.00         | 0.00         | 1.87         | 1.90         | 0.73         | 1.25    | 1.21 |
| Eicosane                  | 2109 | 1.30         | 0.96         | 1.18         | 1.83         | 0.00         | 1.34         | 1.10    | 0.61 |
| Docosane                  | 2208 | 1.10         | 0.00         | 2.03         | 0.57         | 1.29         | 0.00         | 0.83    | 0.80 |
| Tetracosane-n             | 2419 | <b>11.72</b> | <b>0.00</b>  | <b>3.62</b>  | <b>3.67</b>  | <b>4.23</b>  | <b>2.98</b>  | 4.37    | 3.90 |
| Heptacosane               | 2607 | 0.00         | 0.82         | 0.95         | 0.00         | 1.63         | 0.42         | 0.64    | 0.63 |
| Octacosane                | 2624 | <b>8.52</b>  | <b>4.29</b>  | <b>3.10</b>  | <b>5.58</b>  | <b>6.65</b>  | <b>4.78</b>  | 5.49    | 1.91 |
| Nonacosane                | 2753 | 0.00         | 1.81         | 0.00         | 0.00         | 0.57         | 0.38         | 0.46    | 0.70 |
| Dotriacontane             | 2805 | 0.00         | 4.69         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.78    | 1.91 |
| Chemical classes          |      |              |              |              |              |              |              |         |      |
| Fatty acid                |      | 35.07        | 34.35        | 31.31        | 31.79        | 49.41        | 51.77        | 38.95   | 9.16 |
| Aldehydes                 |      | 10.67        | 25.53        | 15.47        | 31.37        | 14.35        | 21.06        | 19.74   | 7.74 |
| Alkanes                   |      | 25.64        | 12.57        | 12.35        | 13.52        | 16.27        | 10.63        | 15.16   | 5.46 |
| Alcohols                  |      | 2.12         | 9.92         | 8.51         | 5.66         | 7.44         | 2.83         | 6.08    | 3.13 |
| Sesquiterpenes            |      | 8.63         | 8.73         | 16.40        | 11.29        | 0.27         | 8.33         | 8.94    | 5.23 |
| Monoterpenes              |      | 1.71         | 0.71         | 3.86         | 2.4          | 2.53         | 1.18         | 2.07    | 1.12 |
| Ketones                   |      | 0            | 1.72         | 4            | 0.57         | 0.95         | 0.73         | 1.32    | 1.42 |
| Furan                     |      | 10.15        | 1.77         | 0.65         | 0.00         | 0.89         | 0.65         | 2.35    | 3.86 |
| Acetals                   |      | 1.77         | 1.53         | 0.62         | 0.53         | 0.36         | 1.34         | 1.03    | 0.59 |
| Others                    |      | 3.89         | 2.47         | 6.79         | 2.52         | 5.76         | 1.22         | 3.78    | 2.14 |

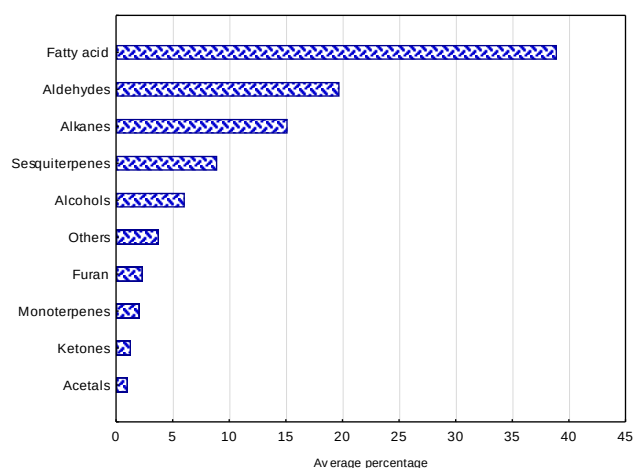
The antibacterial activity of *C. spinosa* essential oils was estimated by measuring the diameter of inhibition halos (Table 4). All bacteria tested were sensitive to gentamicin and cefotaxime, except *E. coli* was resistant to all oils of *C. spinosa* populations at all test concentrations. Essential oils at  $\frac{1}{2}$  dilution were the most effective for inhibiting the growth of all tested bacterial species.

Growth inhibition of *C. spinosa* essential oil against *P. mirabilis*, *E. faecalis*, was very low at all dilutions. Growth inhibition against *K. pneumoniae*, *S. aureus* MRSA was low at all dilutions except essential oils from Ferdjioua and Ain Elkbira populations with inhibition diameters of 29.1 and 20.85 mm against *K. pneumoniae* at  $\frac{1}{2}$  dilution respectively. The essential oil derived from Djemila inhibits the growth of the *Staphylococcus aureus* MRSA

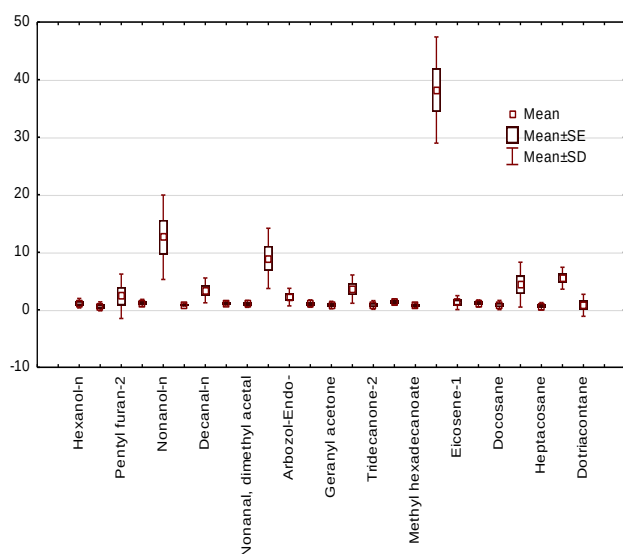
strain with an inhibition diameter of  $35.33 \pm 3.05$  mm. The bacterial species of *S. aureus*, *B. cereus*, *P. aeruginosa*, *S. enterica* were very sensitive to the oil of *C. spinosa*.

**Table 3.** *Capparis spinosa* chemotypes

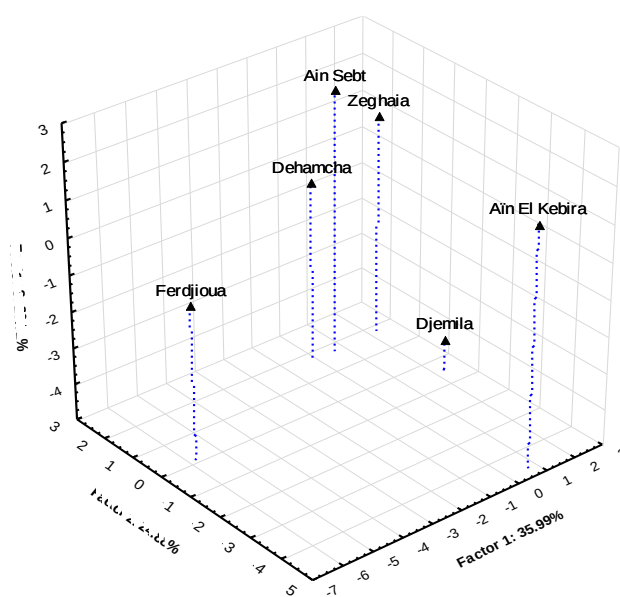
| Chemotypes                                    | Populations                  |
|-----------------------------------------------|------------------------------|
| Tetracosane-n-Pentyl furane-2-octacosane      | Ferdjioua                    |
| Nonanal-n- Cymen 2,5 dimethoxy para-Dodecanal | Djemila, Zeghar and Dehamcha |
| Nonanal-n- Hexadecanoic acid-tetracosane      | Ain Elkbira and Ain Sebt     |



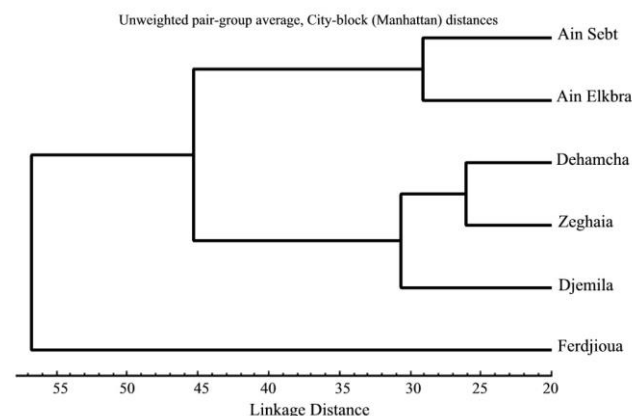
**Figure 3.** Chemical classes of *Capparis spinosa* oils



**Figure 4.** Variation in concentration of essential oil compounds of *Capparis spinosa*



**Figure 5.** Spatial projection of *Capparis spinosa* populations



**Figure 6.** UPGMA of *Capparis spinosa* essential oils

**Table 4.** Inhibition diameter (mm) of *C. spinosa* essential oils against nine bacterial species

|                                   | Dilutions        | Djemila    | Dehamcha   | Ferdjioua  | Ain Sebt   | Zeghaia    | Ain El Kbira |
|-----------------------------------|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| <i>Escherichia coli</i>           | 1/2              | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0            |
|                                   | 1/5              | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0            |
|                                   | 1/10             | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0            |
|                                   | Gentamicin       | 29±0.5     | 29±0.5     | 29±0.5     | 29±0.5     | 29±0.5     | 29±0.5       |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 21±1       | 21±1       | 21±1       | 21±1       | 21±1       | 21±1         |
| <i>Staphylococcus aureus</i>      | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 40.33±0.57 | 13.66±1.44 | 42.66±1.52 | 42.5±1.32  | 42±2.64    | 42.33±2.51   |
|                                   | 1/5              | 28.5±0.5   | 9.33±0.28  | 15.5±0.5   | 36.75±.25  | 27.5±1.32  | 9.16±0.28    |
|                                   | 1/10             | 18.66±1.15 | 8.33±1.04  | 0          | 13.5±1.32  | 16±1       | 7.83±0.76    |
|                                   | Gentamicin       | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57   |
| <i>Klebsiella pneumoniae</i>      | Cefotaxime Céfol | 27.5±0.5   | 27.5±0.5   | 27.5±0.5   | 27.5±0.5   | 27.5±0.5   | 27.5±0.5     |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 15±0.5     | 10.5±0.5   | 29±1       | 13.66±1.52 | 11.66±0.57 | 20.83±0.76   |
|                                   | 1/5              | 9.83±0.28  | 8.75±0.75  | 8.5±0.5    | 9.5±0.5    | 9.83±0.28  | 10±0         |
|                                   | 1/10             | 9.5±0.5    | 7.5±0.5    | 7.33±0.57  | 8.16±0.28  | 0          | 9.66±0.76    |
| <i>Bacillus cereus</i>            | Gentamicin       | 30.83±0.76 | 30.83±0.76 | 30.83±0.76 | 30.83±0.76 | 30.83±0.76 | 30.83±0.76   |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57   |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 42±2       | 25.33±1.52 | 43±2       | 42.66±2.08 | 41.66±1.52 | 39±1.73      |
|                                   | 1/5              | 36.66±1.52 | 12.33±2.08 | 13.66±1.15 | 15±2       | 39±1.73    | 16±1         |
| <i>Staphylococcus Aureus MRSA</i> | 1/10             | 9.83±0.28  | 10.33±0.57 | 9±1        | 10±1       | 9.33±0.57  | 10.33±0.57   |
|                                   | Gentamicin       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1         |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1         |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 35.33±3.05 | 10.16±0.28 | 12.66±0.57 | 14.83±0.76 | 15.33±0.57 | 11±1.32      |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i>     | 1/5              | 13.16±0.28 | 8.83±0.28  | 9.83±0.28  | 10.5±0.5   | 10.5±0.5   | 8.83±0.28    |
|                                   | 1/10             | 9.16±0.28  | 7.33±0.28  | 8.16±0.28  | 8±0        | 7.66±0.28  | 7.66±0.28    |
|                                   | Gentamicin       | 30.5±0.5   | 30.5±0.5   | 30.5±0.5   | 30.5±0.5   | 30.5±0.5   | 30.5±0.5     |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 27.83±0.76 | 27.83±0.76 | 27.83±0.76 | 27.83±0.76 | 27.83±0.76 | 27.83±0.76   |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
| <i>Salmonella enterica</i>        | 1/2              | 42.66±2.51 | 28.33±2.92 | 23.16±2.08 | 42.5±6.50  | 15.43±3.78 | 41.16±4.01   |
|                                   | 1/5              | 17±1       | 15±0.5     | 9±0.5      | 16.5±0.86  | 0          | 39±6.08      |
|                                   | 1/10             | 18.83±4.07 | 0          | 0          | 10.5±0.5   | 9.16±0.76  | 20.66±1.04   |
|                                   | Gentamicin       | 29.83±0.76 | 29.83±0.76 | 29.83±0.76 | 29.83±0.76 | 29.83±0.76 | 29.83±0.76   |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 31±1       | 31±1       | 31±1       | 31±1       | 31±1       | 31±1         |
| <i>Proteus mirabilis</i>          | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 43±2       | 12.66±0.6  | 24.5±1.3   | 28.33±2.1  | 17.33±0.6  | 31.66±1.5    |
|                                   | 1/5              | 14±1       | 11±0.5     | 12.16±0.6  | 17.16±0.8  | 15.83±0.3  | 16±1         |
|                                   | 1/10             | 10.33±0.57 | 8.5±0.5    | 9.66±0.57  | 11.33±0.76 | 11.83±0.76 | 14.5±0.5     |
|                                   | Gentamicin       | 35.33±0.6  | 35.33±0.6  | 35.33±0.6  | 35.33±0.6  | 35.33±0.6  | 35.33±0.6    |
| <i>Enterococcus faecalis</i>      | Cefotaxime Céfol | 30.66±0.6  | 30.66±0.6  | 30.66±0.6  | 30.66±0.6  | 30.66±0.6  | 30.66±0.6    |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 9.83±0.28  | 8.33±1.15  | 9.33±0.57  | 14.33±1.15 | 12.16±1.04 | 10.5±0.5     |
|                                   | 1/5              | 8.83±0.76  | 7.66±0.57  | 8.33±0.57  | 9.16±0.76  | 9.16±1.89  | 8.66±0.76    |
|                                   | 1/10             | 7±0        | 0          | 7.33±0.57  | 7.5±0.86   | 7.41±0.38  | 7.66±1.15    |
| <i>Enterococcus faecalis</i>      | Gentamicin       | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57 | 30.33±0.57   |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1       | 33±1         |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |
|                                   | 1/2              | 14±1       | 14±1       | 15.33±1.52 | 11.66±0.57 | 14.33±0.57 | 16±1         |
|                                   | 1/5              | 12.33±1.52 | 11±1       | 12.33±0.57 | 11±1       | 13.33±0.57 | 12±1         |
| <i>Enterococcus faecalis</i>      | 1/10             | 9.33±0.57  | 8.66±0.57  | 11.33±1.15 | 9.83±0.76  | 11.66±0.57 | 10.66±0.57   |
|                                   | Gentamicin       | 25.33±0.57 | 25.33±0.57 | 25.33±0.57 | 25.33±0.57 | 25.33±0.57 | 25.33±0.57   |
|                                   | Cefotaxime Céfol | 39.33±1.15 | 39.33±1.15 | 39.33±1.15 | 39.33±1.15 | 39.33±1.15 | 39.33±1.15   |
|                                   | Cefotaxime axime |            |            |            |            |            |              |

Statistical analysis showed that the Main Effects (Populations, doses, bacterial species, and their interactions) are highly significant ( $P < 0.001$ ) (Table 5).

The *C. spinosa* essential oil from the Djemila region exhibits high antimicrobial activity against bacterial species tested with an average inhibition diameter of 22.74 mm,

while the oil of the Dehamcha population is the least active against bacterial species with an average inhibition diameter of 17.91 mm (Table 6).

Two antibiotics used in this study (Gentamicin and Cefotaxime) were able to inhibit bacterial growth better than *C. spinosa* oils. The diameter of inhibition of the

essential oil of *C. spinosa* at the dilution of  $\frac{1}{2}$  was lower than that of antibiotics with an average diameter of inhibition of 21.32mm (Table 7) while essential oils at 1/10 dilution were not significant in inhibiting the growth of bacteria with an average inhibition diameter of 8 mm.

The highest resistance to *C. spinosa* essential oil was observed in *E. coli* with an average inhibition zone of 10 mm; moreover, the higher sensitivity is observed in *B. cereus* with a zone of inhibition average of 27.37 mm (Table 8).

The desirability profile of *C. spinosa* essential oils against the bacteria tested had a prediction value of 0.38287 (Figure 7).

The predictive value of essential oils was low (less than the prediction value), except for the oil from the Djemila population that has a value higher than 0.38287. The doses of the oil used in this study have low activity against the bacteria tested, with the values lower than the predicted value. The desirability test showed that the bacterial species tested have lower values than the predicted value.

## Discussion

The essential oils of *Capparis spinosa* obtained by hydro-distillation have low yields with an average of  $0.03 \pm 0.1\%$ . A study by Afsharypuor et al. (1998) showed that the yield of *C. spinosa* essential oil ranged from 0.02 to 0.9%, depending on the part of the plant. The same observation was made by Kulisic-Bilusic et al. (2009) and Muhaidat et al. (2013).

Chromatographic analysis of *C. spinosa* oils revealed that hexadecanoic acid is the major component with an average of  $38.19 \pm 9.23\%$ ; however, hexadecanoic acid had low concentration in *C. spinosa* originating from Iraq (4.7%) (Afsharypuor et al. 1998) and Syria (4.7%) (El-Naser 2016).

The chemical composition of the essential oils of the *C. spinosa* in this study is different from that which has been analyzed previously from Turkey (Ozcan and Chalchat 2007) and Croatia (Kulisic-Bilusic et al. 2009). The essential oil in this study is characterized by Methyl isothiocyanate as a major compound, the oil of *C. spinosa* leaves from Iran, and Syria was characterized by thymol is a major compound (Afsharypuor et al. 1998, El-Naser 2016). Oils from the Moroccan population showed carvacrol as the major component (Fadili et al. 2017). A previous study of 15 *C. spinosa* populations showed that

essential oils were rich in nonanal-n, palmitic acid, and isopulegyl acetate (Benachour et al. 2017). Differences in the chemical composition of the same species were due to various parameters, including environment, geographical origin, harvest period, location, and temperature and drying time (Burt 2004; Aminzadzh et al. 2010; Aboukhaid et al. 2017; Yeddes et al. 2018).

**Table 5.** Main effects and interactions of essential oils of *C. spinosa*

| Source                         | df  | F        | P        |
|--------------------------------|-----|----------|----------|
| Main Effects                   |     |          |          |
| Populations                    | 5   | 290.28   | 0000 *** |
| Doses                          | 8   | 12951.85 | 0000 *** |
| Bacteria                       | 8   | 1851.01  | 0000 *** |
| Interaction                    |     |          |          |
| Populations * Doses            | 40  | 88.31    | 0000 *** |
| Populations * Bacteria         | 40  | 84.45    | 0000 *** |
| Doses * Bacteria               | 64  | 434.74   | 0000 *** |
| Populations * Doses * Bacteria | 320 | 43.46    | 0000 *** |

Note: \*\*\* Very highly significant ( $P < 0.001$ )

**Table 6.** The effectiveness of *Capparis spinosa* essential oils from several sampling locations against nine bacteria species

| Rank | Populations  | Mean  | n   | Significant groups |
|------|--------------|-------|-----|--------------------|
| 1    | Djemila      | 22.74 | 135 | a                  |
| 2    | Ain El Kbira | 21.54 | 135 | b                  |
| 3    | Ain Sebt     | 21.26 | 135 | b                  |
| 4    | Zeghaia      | 20.36 | 135 | c                  |
| 5    | Ferdjioua    | 19.78 | 135 | d                  |
| 6    | Dehamcha     | 17.91 | 135 | e                  |

Note: LSD 0.05 = 0.24813651563

**Table 7.** Effect of oil dilutions on the inhibitory zone of tested bacteria

| Rank | Doses      | Mean  | n   | Significant groups |
|------|------------|-------|-----|--------------------|
| 1    | Gentamicin | 30.5  | 162 | a                  |
| 2    | Cefotaxime | 341   | 162 | a                  |
| 3    | 1/2        | 21.32 | 162 | b                  |
| 4    | 1/5        | 12.67 | 162 | c                  |
| 5    | 1/10       | 8.09  | 162 | d                  |

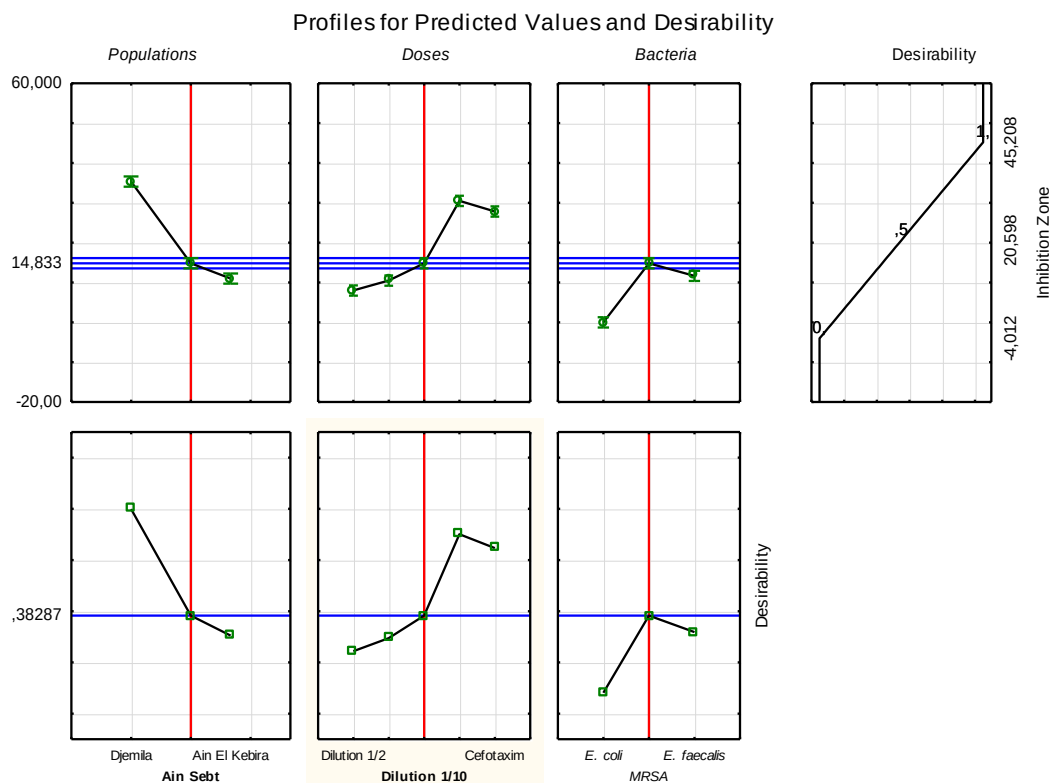
LSD 0.05 = 0.33291006999

**Table 8.** Sensitivity groups of tested bacteria with essential oils of *Capparis spinosa*

| Rank | Bacteria species              | Mean ranges | n  | Significant groups | S*  |
|------|-------------------------------|-------------|----|--------------------|-----|
| 1    | <i>Bacillus cereus</i>        | 27.37       | 90 | a                  | +++ |
| 2    | <i>Staphylococcus aureus</i>  | 25.39       | 90 | b                  | +++ |
| 3    | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 23.59       | 90 | c                  | +++ |
| 4    | <i>Salmonella enterica</i>    | 23.53       | 90 | c                  | +++ |
| 5    | <i>Enterococcus faecalis</i>  | 20.23       | 90 | d                  | +++ |
| 6    | <i>Klebsiella pneumoniae</i>  | 18.88       | 90 | e                  | ++  |
| 7    | <i>S. aureus</i> MRS          | 18.63       | 90 | e                  | ++  |
| 8    | <i>Proteus mirabilis</i>      | 17.78       | 90 | f                  | ++  |
| 9    | <i>Escherichia coli</i>       | 10.00       | 90 | g                  | +   |

Note: \* S (+: sensitive, ++: very sensitive and +++: extremely sensitive); LSD 0.05 = 0.33291006999





**Figure 7.** Profile of Predicted Values and Desirability for populations of *Capparis spinosa* essential oils

The antibacterial test showed that *B. cereus* was the most sensitive to the essential oil of *C. spinosa*, while *E. coli* was the most resistant to oils from the six localities of this study and to the three dilutions tested. These results are consistent with the conclusions of Proestos et al. (2006), and Meddour et al. (2011), who have shown that *E. coli* is resistant to methanolic extracts from the leaves of *C. spinosa*. Orooba (2012) showed that the ethanolic extract of flowers was effective against Gram-positive and Gram-negative bacteria. The presence of fatty acids in essential oils, such as palmitic acid, may be responsible for the antibacterial activities of the oils (Kabara et al. 1972; Bravo-Santano et al. 2019). In addition, the presence of monoterpene compounds, which have proven their effects, can be also responsible of this antibacterial action (Marchese et al. 2017). Gull et al. (2015) showed that methanolic extracts were more effective than ethanolic extracts and acetone against *S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis* and *P. multocida*. Arian et al. (2019) showed that *S. aureus*, *S. epidermidis*, *K. pneumoniae*, *E. coli* and *S. typhi* are very sensitive to extracts of *C. spinosa*.

In conclusion, the essential oils of *C. spinosa* collected from 6 locations in Algeria have a chemical composition different from those described in the literature. GC-MS analysis leads to the identification of 33 components in the essential oil of *C. spinosa*. The chemical compositions of these populations are dominated by hexadecanoic acid, nonanal-n, cymene-2,5-dimethoxy-para, and octacosane. The oil is mainly composed of fatty acids, aldehydes, and alkanes. The results showed great variability in the

chemical composition of essential oils. Results of the cluster analysis showed the presence of three chemotypes, i.e.; chemotype which was characterized by (Nonanal-n – Cymene 2,5 dimethoxy para – Dodecanal) consisted of Djemila, Zeghar, and Dehamcha populations; the chemotype which was characterized by (Nonanal-n – Hexadecanoic acid – tetracosane) consisted of the populations of Ain Elkbira and Ain Sebt; while the chemotype which was characterized by (Tetracosane-n – pentyl furane-2 – octacosane) consisted of Ferdjioua population. The concentrated essential oil of *C. spinosa* was the most effective against all bacteria (Gram+ and Gram-), except for *E. coli* which is resistant to *C. spinosa* oils. While the desirability test shows that the bacteria have lower values than the predicted value.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by Algerian MESRS and LEXVA Analytique, France.

## REFERENCES

- Aboukhalid K, Al Faiz C, Douaik A, Bakha M, Kursi K, Agacka-Moldoch M, Machon N, Tomi F, Lamiri A. 2017. Influence of environmental factors on essential oil variability in *Origanum compactum* Benth. growing wild in Morocco. Chem Biodiv 14 (9): 1-41. DOI: 10.1002/cbdv.201700158



- Adams RP. 2007. Identification of essential oils components by Gas Chromatography-Mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation Carol Stream, IL, USA.
- Afsharypour S, Jeiran K, Jazy AA. 1998. First investigation of the flavour profiles of leaf, ripe fruit and root of *Capparis spinosa* var. *mucronifolia* from Iran. *Pharm Acta Helv* 72: 307-309. DOI: 10.1016/S0031-6865(97)00023-X.
- Al-Azawi AH, Ghaima KK, Salih HH. 2018. Phytochemical, antibacterial and antioxidant activities of *Capparis spinosa* L. Cultivated in Iraq. *Bioscience Research* 15 (3): 2611-2618.
- Al-Bayati FA, Al-Jarjry MT. 2007. Antibacterial Activity from Different Parts of *Capparis spinosa* L. J the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences 19 (2): 35-44.
- Allaith AAA. 2014. Assessment of the antioxidant properties of the caper fruit (*Capparis spinosa* L.) from Bahrain. *J Assoc of Arab Univ Basic Appl Sci* 19: 1-7. DOI: 10.1016/j.jaubas.2014.07.001
- Al-Said MS, Abdelsattar EA, Khalifa SI, El-Ferally FS. 1988. Isolation and identification of an anti-inflammatory principle from *Capparis spinosa*. *Pharmazie* 43 (9): 640-641.
- Aminzadeh M, Amiri F, Ashor Abadi E, Mahdevi K, Fadaei SH. 2010. Factors Affecting on Essential Chemical Composition of *Thymus kotschyianus* in Iran. *World Appl Sci J* 8 (7): 847-856.
- Arean AG, Ali TH, Muraih JK. 2019. Extracted chemical compounds from *Capparis spinosa* leaves and their antibacterial activity on pathogenic bacteria. *J Pharmaceut Sci Res* 11 (2): 603-608.
- Benachour H, Ramdani M, Lograda T, Chalard P, Figueredo G. 2017. Chemotypes of *Capparis spinosa* L. Populations Growing in Eastern Algeria. *Der Pharma Chemica* 9 (18): 51-57.
- Benseghir-Boukhari LA, Seridi R. 2007. Le câprier, une espèce arbustive pour le développement rural durable en Algérie. *Méditerranée* 109: 101-105. DOI: 10.4000/mediterranee.117
- Boga C, Forlani L, Calienni R, Hindley T, Hochkoeppler A, Tozzi S, Zanna N. 2011. On the antibacterial activity of roots of *Capparis spinosa* L. *Nat Prod Res* 25 (4): 417-421. DOI: 10.1080/14786419.2010.487189
- Bonina F, Puglia C, Ventura D, Aquino R, Tortora S, Sacchi A, Saija A, Tomaino A, Pellegrino ML, De Capraris P. 2002. In vitro antioxidant and in vivo photoprotective effects of a lyophilized extract of *Capparis spinosa* L. buds. *J Cosmetic Sci* 53: 321-335.
- Bravo-Santano N, Ellis JK, Calle Y, Keun HC, Behrends V, Letek M. 2019. Intracellular *Staphylococcus aureus* elicits the production of host very long-chain saturated fatty acids with antimicrobial activity. *Metabolites* 9: 148-159. DOI: 10.3390/metabo9070148
- Burt S. 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. *Intl J Food Microbiol* 94: 223-253. DOI: 10.1016/j.jfoodmicro.2004.03.022
- El-Naser Z. 2016. Analysis of essential oil of *Capparis spinosa* L. leaves and interaction between *Pieris brassicae* L. (Lepidopteran) which attack caper and natural enemy *Cotesia glomerata* (L.). *Intl J ChemTech Res* 9 (7): 477-485.
- Fadili K, Zerkani H, Amalich S, Zair T. 2017. Etude phytochimique et évaluation de l'activité antioxydante des feuilles et des fruits du *Capparis spinosa* L. *Amer J Innov Res Appl Sci* 5 (2): 108-118. DOI: 10.3390/ijms12128846
- Gull T, Sultana B, Bhatti IA, Jamil A. 2015. Antibacterial potential of *Capparis spinosa* and *Capparis decidua* extracts. *Intl J Agric Biol* 17 (4): 727-733. DOI: 10.17957/IJAB/14.0007
- Kabara JJ, Swieczkowski MD, Conley AJ, Truant JP. 1972. Fatty acids and derivatives as antimicrobial agents. *Antimicrob Agents Chemother* 2 (1): 23-28. DOI: 10.1128/AAC.2.1.23
- Kulisic-Bilusic T, Blazevic I, Dejanovic B, Milos M, Pifat G. 2010. Evaluation of the antioxidant activity of essential oils from caper (*Capparis spinosa*) and sea fennel (*Crithmum maritimum*) by different methods. *J Food Biochem* 34: 286-302. DOI: 10.1111/j.1745-4514.2009.00330.x
- Lieutaghi P. 2004. Le livre des arbres, arbustes & arbrisseaux. Éd. Actes Sud, France.
- Mahboubi M, Mahboubi A. 2014. Antimicrobial activity of *Capparis spinosa* as its usages in traditional medicine. *Herba Pol* 60: 39-48. DOI: 10.2478/hepo-2014-00XX
- Masada Y. 1979. Analysis of essential oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Maire R. 1965. Flore de l'Afrique du Nord, Volume XII, Encyclopédie biologique. LXVII, Éd. Le Chevalier, Paris.
- Marchese A, Arciola CR, Barbieri R, Silva AS, Nabavi SF, Sokeng AJT, Izadi M, Jafari NJ, Sunter I, Daglia M, Nabavi SM. 2017. Update on monoterpenes as antimicrobial agents: a particular focus on p-cymene. *Materials J* 10: 974-962. DOI: 10.3390/ma10080947
- Meddour A, Yahia M, Benkiki N, Ayachi A. 2013. Étude de l'activité antioxydante et antibactérienne des extraits d'un ensemble des parties de la fleur du *Capparis spinosa* L. *Lebanese Sci J* 14 (1): 49-60.
- Mollica A, Stefanucci A, Macedonio G, Locatelli M, Luisi G, Novellino E, Zengin G. 2018. Chemical composition and biological activity of *Capparis spinosa* L. from Lipari Island, South African J Bot 120: 135-140. DOI: 10.1016/j.sajb.2018.02.397
- Muhaidat R, Al-Qudah MA, Al-Shayeb A, Jacob HJ, Al-Jaber HI, Hussein E, Al-Tarawneh IN, Abu Orabi ST. 2013. Chemical profile and antibacterial activity of crude fractions and essential oils of *Capparis ovata* Desf. and *Capparis spinosa* L. (*Capparaceae*). *Intl J Integr Biol* 14 (1): 39-47.
- NIST. 2002. Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, vers. 2.0. fiveash data, USA.
- Orooba MSI. 2012. Evaluation of antibacterial activity of *Capparis spinosa* (Al-Kabara) and *Aloe vera* extracts against Isolates Bacterial Skin Wound Infections in-vitro and in-vivo. *Kufa J Vet Med Sci* 3 (2): 23-35.
- Ozcan MM, Chalchat JC. 2007. The flavor profile of young shoots, flower buds, and unripe fruits of capers growing wild in turkey. *Chem Nat Compounds* 43 (3): 336-338. DOI: 10.1007/s10600-007-0125-y
- Ozenda P. 1977. Flore du Sahara. 2nd ed, Centre national de la recherche scientifique, Paris.
- Panico AM, Cardile TV, Garufi F, Puglia C, Bonina F, Ronsisvalle G. 2005. Protective effect of *Capparis spinosa* on chondrocytes. *Life Sci* 77: 2479-2488. DOI: 10.1016/j.lfs.2004.12.051
- Ponce AG., Fritz R., Del Valle C., Roura S.I. 2003. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 36 (7): 679-684. DOI: 10.1016/S0023-6438(03)00088-4
- Proestos C, Boziaris IS, Nychas GJE, Komaitis M. 2006. Analysis of flavonoids and phenolic acids in Greek aromatic plants: Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity. *Food Chem* 95: 664-671. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.01.049
- Quézel P, Santa S. 1962. Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales. 2 Vol., Ed. C.N.R.S., Paris 636p.
- Roméo V, Ziino M, Giuffrida D. 2007. Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC-MS. *Food Chem* 101: 1272-1278. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.12.029
- Satyanarayana T, Mathews AA, Vijetha P. 2008. Phytochemical and pharmacological review of some Indian *Capparis* species. *Pharmacogn Rev* 2 (4): 36-45.
- Sherif MM, El-Shiekh HH, Elaasser MM, Elbadry MA. 2013. In vitro evaluation of antimicrobial and cytotoxic effects of Caper (*Capparis spinosa*). *J Appl Sci Res* 9 (4): 2944-2950.
- Tesorieri L, Bufera D, Gentile C, Livrea MA. 2007. Bioactive components of caper (*Capparis spinosa* L.) from Sicily and antioxidant effects in a red meat simulated gastric digestion. *J Agric Food Chem* 55: 8465-8471. DOI: 10.1021/jf0714113
- Yeddes W, Wannes WA, Hammami M, Smida M, Chebbi A, Marzouk B, Tounsi MS. 2018. Effect of environmental conditions on the chemical composition and antioxidant activity of essential oils from *Rosmarinus officinalis* L. growing wild in Tunisia. *J Essent Oil Bearing Pl* 21 (4): 972-986. DOI: 10.1080/0972060X.2018.1533433
- Zhou H, Jian R, Kang J, Huang X, Li Y, Zhuang C, Yang F, Zhang L, Fan X, Wu T, Wu X. 2010. Antiinflammatory effects of Caper (*Capparis spinosa* L.) fruit aqueous extract and the isolation of main phytochemicals. *J Agric Food Chem* 58: 12717-12721. DOI: 10.1021/jf1034114

تندرج هذه الدراسة ضمن تثمين الموارد النباتية للجزائر. يساهم هذا العمل في دراسة التركيب الكيميائي وتقييم الخواص البيولوجية لنبتة الكبار. *Capparis spinosa* L. المحصل عليها من 20 موقع مختلف من الجزائر. تم استخراج الزيوت العطرية من الأجزاء الهوائية لـ *C. spinosa* بواسطة التقطير المائي، أما تحليل التركيب الكيميائي لهذه الزيوت فقد تم بواسطة CG/SM. التقطير المائي أعطى زيت ذو عائد جد منخفض ( $0.02 \pm 0.01\%$ ). تحليل الزيوت بواسطة (GC / MS)، سمح بتحديد 101 مركب بمتوسط  $94,64 \pm 4,87\%$  من الزيوت وكانت غالبية المكونات عبارة عن أحماض دهنية، ألكانات وألدهيدات. يعد حمض hexadecanoic acid و n-nonanal المركبين الرئيسيين للزيوت الأساسية بمتوسط  $19,82 \pm 13,97\%$ ، و  $13,97 \pm 7,50\%$  على التوالي. سمح لنا التحليل الإحصائي بتحديد العديد من الأصناف الكيميائية لنبت *C. spinosa* أهمها (الصف الكيميائي  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ - pinene الصف الكيميائي n-nonanal, isopulegyl acetone وأخيرا الصف الكيميائي cymene-2,5-dimethoxy, acide hexadécanoïque). من ناحية أخرى، في المختبر تم تقييم نشاط الزيوت المضادة للبكتيريا من خلال حساب قطر تثبيط نمو البكتيريا بطريقة الانتشار القرصي، وقد أثبتت الزيوت فعالية كبيرة ضد عدة سلالات بكتيرية وتعتبر *Bacillus cereus* أكثر أنواع البكتيريا حساسية بينما *Escherichia coli* هي البكتيريا الأكثر مقاومة للزيوت المستخدمة. في الأخير تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة للزيوت الأساسية لـ *C. spinosa* باستعمال اختبار DPPH و كذا بواسطة HPTLC حيث أظهرت النتائج أن الزيوت التي تم اختبارها لها فعالية مضادة للأكسدة مهمة مقارنة بنشاط التحكم الإيجابي (BHT).  
**الكلمات المفتاحية:** *Capparis spinosa* L., زيت أساسي، CG-SM، أصناف كيميائية، نشاط مضاد للبكتيريا، نشاط مضاد للأكسدة.

### Etude de la composition chimique et activités biologiques des huiles essentielles du *Capparis spinosa* L.

#### Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la végétation algérienne. Ce présent travail contribue, à l'étude de la composition chimique et l'évaluation des propriétés biologiques de 20 populations de *Capparis spinosa* L. L'extraction des huiles essentielles des parties aériennes de *C. spinosa* a été réalisée par hydro-distillation, et l'analyse de la composition chimique de ces huiles a été faite par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'hydro-distillation a donné une huile avec un rendement faible ( $0,02 \pm 0,01\%$ ). L'analyse des huiles par (GC/MS), elle a permis l'identification de 101 composés volatiles avec une moyenne  $94,64 \pm 4,87\%$  des huiles, la majorité des composants étaient des acides gras, des alcanes et des aldéhydes. L'acide palmitique et le n-nonanal sont les composés majoritaires avec des moyennes de  $19,82 \pm 13,97\%$ , et  $13,97 \pm 7,50\%$  respectivement. L'analyse statistique nous a permis l'identification au sein des populations plusieurs chémotypes (chénotype  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ - pinene , chémotype de n-nonanal, isopulegyl acetone et chémotype d'acide hexadécanoïque, cymene-2,5-dimethoxy). D'autre part leur activité antimicrobienne a été évaluée *in vitro* en faisant appel à la méthode de diffusion par disques. Les huiles de *C. spinosa* possèdent une activité antibactérienne importante, *Bacillus cereus* est la bactérie la plus sensible alors que *Escherichia coli* est la bactérie la plus résistante à l'huile. L'activité antioxydante des huiles essentielles de *C. spinosa* a été déterminée par la méthode de DPPH et HPTLC, Les résultats montrent que les huiles testés sont dotées d'un pouvoir antioxydant important comparé à celui du contrôle positif (BHT).

**Mots clés:** *Capparis spinosa* L., huile essentielle, CG-SM, chémotypes, activité antimicrobienne, activité antioxydante.

### Study of the chemical composition and biological activities of essential oils of *Capparis spinosa* L.

#### Abstract

This study is part of the valorization of Algerian vegetation. The present work contribute to the study of the chemical composition and the evaluation of biological properties of 20 populations of *Capparis spinosa* L. The extraction of essential oils from the aerial parts of *C. spinosa* was carried out by hydro-distillation, and the analysis of the chemical composition of these oils was carried out by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The hydro-distillation gave a oil with a low yield ( $0.02 \pm 0.01\%$ ). Oil analysis by (GC / MS), allowed the identification of 101 volatile compounds with an average  $94.64 \pm 4.87\%$  of the oils, the majority of components were fatty acids, alkanes and aldehydes. Palmitic acid and n-nonanal are the major compounds with an averages of  $19.82 \pm 13.97\%$ , and  $13.97 \pm 7.50\%$  respectively. Statistical analysis allowed us to identify within populations several chemotypes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene chemotype, n-nonanal chemotype, isopulegyl acetone and hexadecanoic acid chemotype, cymene-2,5-dimethoxy). On the other hand, their antimicrobial activity was evaluated *in vitro* using the disc diffusion method. The oils of *C. spinosa* have a significant antibacterial activity, *Bacillus cereus* is the most sensitive bacteria while *Escherichia coli* is the most resistant to this oils. The antioxidant activity of essential oils of *C. spinosa* was determined by the DPPH scavenging capacity assay and HPTLC, The results show that the oils tested have a strong antioxidant capacity compared to that of the positive control (BHT).

**Keywords:** *Capparis spinosa* L., essential oil, CG-SM, chemotypes, antibacterial activity, antioxidant activity.