



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou-Bakr-Belkaïd Tlemcen

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, des Sciences de la Terre
et de l'Univers



Département de Biologie

Laboratoire des Produits Naturels (**LAPRONA**)

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en Sciences Biologiques

Option : Biochimie

Thème

**Etude phytochimique, activité antiradicalaire et activité photoprotectrice
des extraits d'*Echinops spinosus*, utilisée traditionnellement en dermato-
cosmétologie**

Présenté par

Boukraa Sabrina

Soutenu le, 08/07/2024 devant le jury composé de :

Dr. CHAUCHE Tarik Mohammed

Président

M.C.A à l'Université de Tlemcen

Dr. MEZOUAR Dounia

Examinatrice

M.C.A à l'Université de Tlemcen

Pr. CHAUCHE- HADDOUCHI Farah

Encadrante

Pr à l'Université de Tlemcen

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, qui m'a donné la force et le courage d'aller jusqu'au bout de mes études.

Un remerciement spécial pour mon encadrante

Pr. CHAOUCHE-HADDOCHI Farah, professeure à la Faculté de SNV / STU (Université de Tlemcen). Je tiens vivement à lui exprimer ma profonde reconnaissance et ma gratitude pour sa disponibilité, sa patience, sa compréhension. Merci pour votre gentillesse, vos précieux conseils et votre soutien à tous les instants, et surtout merci pour vos qualités scientifiques et humaines qui resteront à jamais pour moi l'exemple.

J'exprime ma vive reconnaissance au **Dr. CHAOUCHE Tarik Mohammed**, Maître de conférences « A » à la Faculté de SNV / STU (Université de Tlemcen), d'avoir accepté de me faire l'honneur de présider le jury de ce travail.

Je remercie **Dr. MEZOUAR Dounia**, Maître de conférences « A » à la Faculté de SNV / STU (Université de Tlemcen), je vous suis reconnaissante d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également de tout mon cœur **M^{elle}. GUELLAI Imène**, Doctorante à l'université de Tlemcen, pour son aide précieuse au laboratoire des Produits naturels, sa disponibilité, sa gentillesse et ses conseils.

Dédicaces

Avec joie, fierté et respect, Je dédie ce travail :

A mon cher père qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.

A ma chère mère qui a fait beaucoup des sacrifices et toujours été là pour moi.

A ma sœur jumelle Latifa, avec qui j'ai partagé les moments difficiles et doux de
ce long parcours.

A mes sœurs Houria et Meriem et mon frère Mohamed qui m'ont toujours
soutenu et encouragé durant ces années d'études, que dieu les protège et leur
offre la chance et le bonheur.

A toute ma famille pour son soutien et son encouragement, je cite mes tantes,
Mes ancies ainsi que mes cousins et cousines.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de
succès.

Sans oublier la promotion de master en Biochimie sans exception.

ملخص

Echinops spinosus المعروف بالاسم العامي "Taskra" هو نبات طبي من عائلة Asteraceae ، وهو جزء من النباتات الغنية في الجزائر. تركز دراستنا على تقييم محتويات المركبات الفينولية وكذلك الخصائص المضادة للاكسدة والحماية من الضوء لمستخلصات جذور هذا النبات، المحضرة بالنقع في خليط من المذيبات الميثانول/الأسيتون/الماء (10/20/70).

تكشف نتائج الاختبارات الفيتوكيميائية عن وجود مجموعات مختلفة من المستقلبات الثانوية مثل التربينويدات والقلويدات والعفص والفلافونويدات وجليكوسيدات ، مع قيمة أعلى في المستخلص المنقوع لمدة 48 ساعة مع تجديد المذيبات مقارنة بمستخلص 24 ساعة.

وأظهرت كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تركيبة مماثلة بين المستخلصين، مما يشير إلى أن المركبات المستخرجة تظل ثابتة على الرغم من الاختلافات في طرق الاستخلاص. كشفت الاختبارات عن زيادة كبيرة في المركبات الفينولية في مستخلص الـ 48 ساعة، مما يسلط الضوء على زيادة فعالية طريقة الاستخلاص الطويلة هذه.

أظهر النشاط المضاد للجذور، والذي تم قياسه عن طريق تثبيط جذور DPPH و ABTS، نتائج مماثلة بين المستخلصين، على الرغم من أنها أقل من المعايير. كشف نشاط الحماية الضوئية عن وجود علاقة إيجابية بين التركيز وفعالية الحماية الضوئية. تعتبر الحماية من الشمس معتدلة بالنسبة لمستخلص 48 ساعة (SPF 15.38) بتركيز 0.1 ملغم / مل.

بناءً على هذه النتائج، تُظهر جذور *Echinops spinosus* إمكانات واعدة كمصدر غني بالمركبات الفينولية ذات النشاط المضاد للأكسدة والحماية الضوئية، مما يشير إلى تطبيقات محتملة في المجالات الطبية والصيدلانية والتجميلية.

الكلمات المفتاحية : *Echinops spinosus* ، المركبات الفينولية، CCM، النشاط المضاد للجذور، DPPH ، ABTS، نشاط الحماية الضوئية، SPF.

Résumé

Echinops spinosus connue par le nom vernaculaire « Taskra » est une plante médicinale de la famille des Astéracées faisant partie de la riche flore de l'Algérie. Notre étude se concentre sur l'évaluation des teneurs en composés phénoliques ainsi que sur les propriétés anti-radicalaire et photoprotectrice des extraits de racines de cette plante, préparés par macération dans un mélange de solvants méthanol /acétone /eau (70/20/10).

Les résultats des tests photochimiques révèlent la présence de divers groupes de métabolites secondaires tels que les terpénoïdes, les alcaloïdes, les tanins, les flavonoïdes et les glycosides cardiotoniques, avec des intensités plus élevées dans l'extrait macéré pendant 48 heures avec renouvellement de solvant par rapport à l'extrait de 24 heures.

La chromatographie sur couche mince a montré une composition similaire entre les deux extraits, indiquant que les composés extraits restent constants malgré les variations dans les paramètres d'extraction. Les dosages ont révélé une augmentation significative des composés phénoliques dans l'extrait de 48 heures, soulignant l'efficacité accrue de cette méthode d'extraction prolongée.

L'activité antiradicalaire, mesurée par l'inhibition des radicaux DPPH et ABTS, a montré des résultats similaires entre les deux extraits, bien qu'inférieurs aux standards. L'activité photoprotectrice a révélé une relation positive entre la concentration et l'efficacité photo-protectrice. La protection solaire est modérée pour l'extrait de 48 heures (SPF de 15,38) à une concentration de 0,1 mg/ml.

Sur la base de ces résultats, les racines d'*Echinops spinosus* présentent un potentiel prometteur en tant que source riche en composés phénoliques avec une activité antioxydante et photoprotectrice notable, suggérant des applications potentielles dans le domaine médical, pharmaceutique et cosmétique.

Mots clés : *Echinops spinosus*, composés phénoliques, CCM, activité antiradicalaire, piégeage des radicaux, DPPH, ABTS, activité photoprotectrice, SPF.

Abstract

Echinops spinosus, known by the vernacular name "Taskra," is a medicinal plant of the Asteraceae family that is part of Algeria's rich flora. Our study focuses on evaluating the levels of phenolic compounds as well as the anti-radical and photoprotective properties of root extracts from this plant, prepared by maceration in a solvent mixture methanol/acetone/water (70/20/10).

Phytochemical tests reveal the presence of various secondary metabolite groups such as terpenoids, alkaloids, tannins, flavonoids, and cardiogenic glycosides, with higher intensities in the extract macerated for 48 hours with solvent renewal compared to the 24-hour extract.

Thin-layer chromatography showed a similar composition between the two extracts, indicating that the extracted compounds remain constant despite variations in extraction parameters. Quantitative analyses revealed a significant increase in phenolic compounds in the 48-hour extract, highlighting the enhanced efficiency of this prolonged extraction method.

The anti-radical activity, measured by DPPH and ABTS radical scavenging, showed similar results between the two extracts, although they were lower than the standards. The photoprotective activity revealed a positive relationship between concentration and photoprotective efficacy. Sun protection is moderate for the 48-hour extract (SPF of 15.38) at a concentration of 0.1 mg/ml.

Based on these results, the roots of *Echinops spinosus* present a promising potential as a rich source of phenolic compounds with notable antioxidant and photoprotective activities, suggesting potential applications in the medicinal, pharmaceutical, and cosmetic fields.

Keywords: *Echinops spinosus*, phenolic compounds, TLC, anti-radical activity, radical scavenging, DPPH, ABTS, photoprotective activity, SPF.

Liste des figures :

Figure 01 : Structure du noyau phénol.....	5
Figure 02 : Structures de catéchol et de résorcinol.....	7
Figure 03 : Structures chimiques des acides hydroxybenzoïques.....	7
Figure 04 : Structures chimiques des acides hydroxycinnamiques.....	8
Figure 05 : Structure de base des flavonoïdes.....	8
Figure 06 : Structure d'une lignine.....	10
Figure 07 : Déséquilibre de la balance entre oxydants et antioxydants (Stress Oxydant).....	14
Figure 08 : Réseau des antioxydants.....	17
Figure 09 : Différentes sources d'antioxydants dont dispose l'organisme pour répondre aux situations de stress oxydant.....	18
Figure 10 : Mécanisme de réaction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH).....	20
Figure 11: Mécanisme réactionnel du 2,20-azino-bis (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)(ABTS).....	21
Figure 12 : Spectre de rayonnement et diffusion dans la peau.....	24
Figure 13 : Génération d'espèces réactives de l'oxygène induite par les rayons UV.....	26
Figure 14 : La famille de <i>Asteraceae</i>	31
Figure 15 : Quelques structures chimiques des composés isolés d' <i>Echinops spinosus</i>	36
Figure 16 : Modes de préparation et parties de plantes utilisées par les guérisseurs traditionnels.....	43
Figure 17 : Principe de l'extraction par macération.....	44
Figure 18 : le Protocole d'extraction par macération.....	45
Figure 19 : Montage d'une chromatographie sur couche mince.....	51
Figure 20 : Fréquences d'utilisation des méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante.....	55
Figure 21 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des polyphénols totaux....	67
Figure 22 : Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des flavonoïdes totaux.....	68
Figure 23 : Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des tanins condensés.....	69
Figure 24 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'extrait T 24h des racines d' <i>E. spinosus</i>	72

Figure 25 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'extrait T 48h des racines d' <i>E. spinosus</i>	73
Figure 26 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de BHT.....	74
Figure 27 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de BHA.....	74
Figure 28 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS ^{o+} en fonction des concentrations de l'extrait T 24h des racines d' <i>E. spinosus</i>	76
Figure 29 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS ^{o+} en fonction des concentrations de l'extrait T 48h des racines d' <i>E. spinosus</i>	77
Figure 30 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS ^{o+} en fonction des concentrations du BHT.....	77
Figure 31 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS ^{o+} en fonction des concentrations du Trolox.....	78

Liste des photos

Photo 01 : <i>Echinops spinosus</i>	33
Photo 02 : Fleurs (A), Tiges et feuilles (B) et Racines (C) d' <i>E.spinusus</i>	33
Photo 03 : Les racines d' <i>Echinops spinosus</i> avant et après le broyage.....	41
Photo 04 : Les deux extraits au début de la macération.....	45
Photo 05 : Les deux extraits après la macération.....	46
Photo 06 : Filtration.....	46
Photo 07 : Filtrat de T 24 h.....	47
Photo 08 : Filtrat de T 48 h.....	48
Photo 09 : A : Évaporateur rotatif, B : Extrait sec de T24 h obtenue après évaporation du solvant.....	49
Photo 10 : Processus de développement des plaques CCM dans la cuve chromatographique...	52
Photo 11 : Test des alcaloïdes dans les extraits d' <i>E. spinusus</i> résultats des tests.....	62
Photo 12 : Test des flavonoïdes et des tanins dans les extraits d' <i>E. spinusus</i>	62
Photo 13 : Test des terpénoïdes et des glycosides Cardiaques dans les extraits d' <i>E.spinusus</i>	63
Photo 14 : Test des saponosides dans les extraits d' <i>E. spinusus</i>	63
Photo 15 : Plaque CCM à l'œil nu, sous UV 365 et 254.....	66
Photo 16 : La gamme d'étalonnage de l'acide gallique.....	67
Photo 17 : La gamme d'étalonnage de la catéchine.....	68
Photo 18 : La gamme d'étalonnage de la catéchine.....	69
Photo 19 : Test DPPH de l'extrait T 48h.....	72
Photo 20 : Test DPPH de l'extrait BHT.....	73
Photo 21 : Test ABTS ^{o+} de l'extrait T 48h.....	76

Liste des tableaux :

Tableau 01 : Principaux dérivés des stilbènes.....	9
Tableau 02 : Différentes techniques utilisées, <i>in vitro</i> , pour mesurer l'activité antioxydante...	19
Tableau 03 : Corrélation comparant les composés phénoliques totaux, l'activité antioxydante par les tests DPPH et ABTS (l'inverse de IC ₅₀).....	21
Tableau 04 : Corrélation entre l'activité antioxydante et la teneur en flavonoïdes et la teneur phénolique.....	22
Tableau 05 : Corrélation entre les polyphénols totaux, les activités anti-collagénase, anti-élastase, anti-hyaluronidase et l'activité antioxydante.....	28
Tableau 06 : Corrélation entre le SPF, l'activité antioxydante, la teneur en flavonoïdes et la teneur phénolique.....	28
Tableau 07 : Corrélation entre le SPF, l'activité anti-radicalaire, la teneur en composés phénoliques.....	29
Tableau 08 : Classification botanique « systématique ».....	34
Tableau 09 : Les produits chimiques et le matériel, utilisés.....	42
Tableau 10 : Valeurs EE (λ) et I (λ) utilisées pour le calcul du SPF.....	57
Tableau 11 : Rendements, aspects et couleurs des extraits.....	60
Tableau 12 : Résultats de tests phytochimiques des extraits de racines d ' <i>E. spinosus</i>	61
Tableau 13 : Résultats de l'analyse qualitative des extraits des racines d' <i>Echinops spinosus</i> par CCM.....	65
Tableau 14 : Teneurs en polyphénols totaux, en flavonoïdes et en tanins condensés (moyenne \pm écart type) dans les extraits des racines d' <i>Echinops spinosus</i>	70
Tableau 15 : Travaux antérieurs sur <i>E. spinosus</i>	71
Tableau 16 : Valeurs de CI ₅₀ des extraits des racines d' <i>E. spinosus</i> et des standards (test DPPH).....	75
Tableau 17 : Valeurs de CI ₅₀ des extraits des racines d' <i>E. spinosus</i> et des standards (test ABTS ^{o+}).....	78
Tableau 18 : Valeurs de SPF des extraits des racines d' <i>E. spinosus</i>	79

Table des matières

ملخص

Résumé

Abstract

Liste des figures

Liste des photos

Liste des tableaux

Introduction générale

Partie bibliographique

Chapitre I : Les composés phénoliques

1. Introduction.....	5
2. Définition des composés phénoliques.....	5
3. Biosynthèse.....	6
3.1 La voie du shikimate.....	6
3.2 La voie de l'acide acétique (ou voie des polykétides).	6
3.3 La voie du phénylpropanoïde.	6
4. Les principales classes de composés phénoliques	6
4.1 Les composés phénoliques simples	6
4.1.1 Les phénols simples	6
4.1.2 Les acides phénoliques	7
4.2 Les polyphénols	8
4.2.1 Les flavonoïdes	8
4.2.2 Les tanins.....	9
4.2.3 Les stilbènes	9
4.2.4 Les lignines	10
5. Rôles et activités biologiques des composés phénoliques	10
6. Méthodes d'extraction de composés phénoliques	11

7. Méthodes d'analyse des composés phénoliques.....	12
---	----

Chapitre II : L'activité antioxydant et la cosmétologie

1. Oxydants	14
1.1 Le stress oxydant	14
1.1.1 Radicaux libres	14
1.1.2 Conséquences du stress oxydant	16
2. Antioxydants	16
2.1 Mécanismes d'action	17
2.2 Classification	17
2.3 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante, <i>in vitro</i>	18
2.3.1 Test de piégeage du radical libre DPPH.....	19
2.3.2 Test de ABTS ^{o+}	20
2.4 Les composés phénoliques et l'activité anti- radicalaire	21
3. Cosmétiques biologiques	22
3.1 Les matières premières utilisées en cosmétique biologique	22
3.2 Les plantes médicinales utilisées traditionnellement en dermato-cosmétologie	23
3.3 Les produits naturels et extraits de plantes comme filtres UV naturels pour les crèmes solaires	23
3.3.1 Action du soleil sur la peau	23
3.3.2 Mode d'action des produits de protection	24
3.3.3 Relation oxydants et rayonnements UV	25
3.3.4 Composants végétaux agissant contre les rayonnements UV	26
3.3.5 Méthodes d'évaluation du potentiel de protection solaire de plantes	27
4. Travaux antérieurs sur l'évaluation du Facteur de Protection Solaire (SPF), l'activité anti-âge et de l'activité antioxydante, <i>in vitro</i>	27

Chapitre III : La plante étudiée *Echinops spinosus*

1. Généralités sur la famille des Astéraceae	31
2. Le genre <i>Echinops</i>	32
3. L'espèce <i>Echinops spinosus</i>	32
3.1 Caractéristique botanique	32
3.1.1 Description morphologique.....	32
3.1.2 Classification systématique de la plante.....	34
3.1.3 Appellations vernaculaires	34
3.2 Répartition géographique de la plante	34
3.3 Composition chimique.....	34
3.4 Propriétés et utilisation et de la plante.....	36

Partie expérimentale

CHAPITRE I : Matériel et Méthodes

1. Matériel végétal.....	41
2. Produits chimiques et matériel utilisé	41
3. Préparation des extraits par macération à froid.....	43
3.1 Principe de la macération	44
3.2 Mode opératoire.....	44
3.2.1 Extraction	45
3.2.2 Evaporation	48
3.2.3 Calcul du rendement.....	49
4. Etude phytochimique	49
4.1 Tests phytochimiques :	49
4.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)	50
4.2.1 Principe	50
4.3 Quantification de quelques classes phénoliques dans les extraits	52
4.3.1 Polyphénols totaux	52

4.3.2	Flavonoïdes totaux	53
4.3.3	Tanins condensés.....	54
5.	Estimation de l'activité antioxydant, <i>in vitro</i>	54
5.1	Piégeage du radical DPPH°	55
5.1.1	Principe.....	55
5.1.2	Mode opératoire	55
5.2	Piégeage du radical ABTS ^{o+}	56
5.2.1	Principe.....	56
5.2.2	Mode opératoire	56
6.	Détermination du facteur de protection solaire (FPS) par la méthode spectrophotométrique	57
7.	Analyses statistiques	57

CHAPITRE II : Résultats et discussion

1.	Rendements en extraits	60
2.	Etude phytochimiques.....	61
2.1	Tests phytochimiques	61
2.2	Chromatographie sur couche mince (CCM)	64
2.3	Quantification de quelques classes phénoliques dans les extraits	66
2.3.1	Polyphénols totaux	66
2.3.2	Flavonoïdes	68
2.3.3	Tanins condensés.....	69
3.	Évaluation du pouvoir antioxydant, <i>in vitro</i>	71
3.1	Piégeage du radical DPPH°	71
3.2	Piégeage du radical ABTS ^{o+}	75
4.	Détermination du facteur de protection solaire (SPF)	79

Conclusion générale et Perspectives

Références bibliographiques

Introduction générale

Depuis l'Antiquité, les plantes médicinales représentent une véritable fortune pour l'humanité, étant utilisées dans divers domaines tels que la pharmacie, la cosmétologie et l'industrie en particulier les composés phénoliques, ces plantes exercent des effets bénéfiques considérables. Leur puissant potentiel antioxydant protège les cellules des radicaux libres, responsables du vieillissement prématuré et de diverses maladies chroniques **(Smith-Hall et al., 2012)**.

Les plantes jouent également un rôle crucial en cosmétologie pour améliorer la santé et l'apparence de la peau. Aujourd'hui, grâce à l'essor de la recherche scientifique, nous comprenons mieux les mécanismes par lesquels ces plantes agissent comme filtre contre les rayonnements UV, qui présentent des risques significatifs pour la peau humaine, notamment en favorisant l'apparition de cancers cutanés **(Lohani et al., 2019)**. L'évaluation de l'activité antioxydante des produits dérivés de plantes et l'utilisation d'antioxydants naturels dans les produits cosmétiques de soins de la peau suscitent un intérêt croissant **(Tyagi et al., 2016)**.

Ainsi, l'étude et l'exploitation des plantes pour leurs bienfaits médicaux et cosmétiques reflètent non seulement une valorisation approfondie des connaissances traditionnelles, mais aussi une investigation continue du potentiel bioactif offert par la nature. Ces recherches visent à identifier des alternatives efficaces aux antioxydants synthétiques et aux écrans solaires chimiques, souvent associés à des effets nocifs **(Sies et al., 1992 ; Tyagi et al., 2016)**.

C'est dans ce contexte que le présent travail a pris naissance, sur la quantification des composés phénoliques et l'évaluation des activités antioxydantes et photoprotectrices, *in vitro*, d'une plante de l'Algérie. Il s'agit de l'*Echinops spinosus* de la famille des Astéracées. C'est une plante médicinale traditionnellement utilisée pour traiter diverses maladies **(Bouzabata et al., 2018)**, notamment les affections de la peau **(El Khomsi et al., 2021)**, sans toujours comprendre précisément pourquoi elle répond à ces besoins. Ce document est divisé en deux parties principales :

- Une étude bibliographique : Divisée en trois chapitres sur les composés phénoliques, l'activité antioxydante et la cosmétologie traditionnelle et la plante étudiée.
- Une étude expérimentale : Divisée en deux chapitres le premier comprenant le matériel et les méthodes utilisés dans les différentes étapes de notre travail expérimental, et le deuxième est consacrée à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Enfin, notre étude se conclut par une conclusion générale et des perspectives pour l'avenir.

Partie
bibliographique

Chapitre I
les composés phénoliques

1. Introduction :

Les produits naturels des plantes peuvent être classés en deux catégories, les métabolites primaires et les métabolites secondaires.

Les métabolites primaires : ils ont un rôle essentiel pour le métabolisme et le développement végétal, se retrouvent dans toutes les espèces (Collin, 2007).

Les métabolites secondaires : ils ne sont pas produits directement lors de la photosynthèse mais résultent de réactions chimiques ultérieures, Ils sont des molécules qui ne participent pas directement au développement des plantes mais plutôt interviennent dans les relations avec les stress biotiques, abiotiques, micro-organismes pathogènes etc. Ils sont classés en fonction de leur structure chimique dans les grandes classes suivantes : les isoprénoïdes, les composés azotés et les composés phénoliques qui sont largement distribués dans les plantes (Hussein et El-Anssary, 2018).

2. Définition des composés phénoliques :

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires largement répandus dans tout le règne végétal avec des milliers de structures phénoliques différentes (Carocho et Ferreira, 2013). Par rapport à leur structure chimique, ces composés contiennent au moins un groupe phénol (Peñarrieta et al., 2014).

Ce dernier est composé d'un cycle aromatique avec un ou plusieurs groupes hydroxyles (figure 01). Bien que les composés phénoliques puissent être présents sous leur forme libre dans les plantes, ils sont généralement présents liés à des sucres ou à des protéines (Reis Giada, 2013).

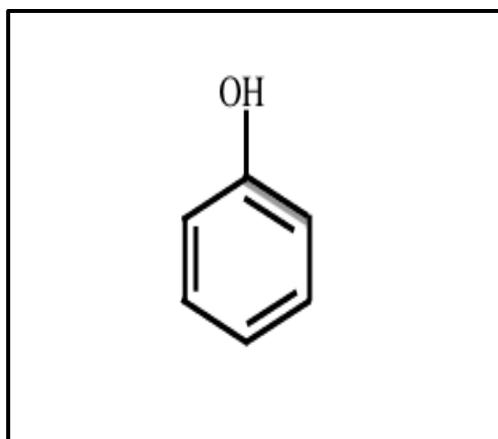


Figure 01 : Structure du noyau phénol (Andrikopoulos, 2007).

3. Biosynthèse :

Les composés phénoliques sont principalement synthétisés via trois voies biosynthétiques principales. Chaque voie conduit à la formation d'une gamme spécifique de composés phénoliques (**Annexe 1, figure 01**) :

3.1 La voie du shikimate : À partir de cette voie, les plantes peuvent produire des acides cinnamiques, des flavonoïdes, des lignines, et d'autres composés structurels et de défense (**Herrmann, 1995**).

3.2 La voie de l'acide acétique (ou voie des polykétides) : Elle est impliquée dans la biosynthèse de nombreux composés phénoliques tels que les flavonoïdes, les stilbènes et les lignanes (**Austin et Noe, 2003**).

3.3 La voie du phénylpropanoïde : Cette voie conduit à la formation de divers composés phénoliques tels que les lignines, les flavonoïdes, les tanins et les acides hydroxycinnamiques (**D'Auria et Gershenzon, 2005**).

4. Les principales classes de composés phénoliques :

Les composés phénoliques présentent une grande diversité de structure et peuvent être divisés en plusieurs classes (**Harborne, 1993**). Cette classification est basée sur la détermination du nombre d'atomes constitutifs et sur la structure du squelette de base.

4.1 Les composés phénoliques simples :

4.1.1 Les phénols simples :

Ce sont des composés qui ont au moins un groupe hydroxyle attaché à un cycle aromatique comme squelette de base. Dans cette classe figurent le catéchol (a) et le résorcinol (b) (**figure 02**). Ces phénols sont eux-mêmes des constituants végétaux rares, mais le résorcinol et le catéchol peuvent être trouvés en combinaison avec des acides cinnamiques pour former divers flavonoïdes végétaux (**Cai et al., 2004**).

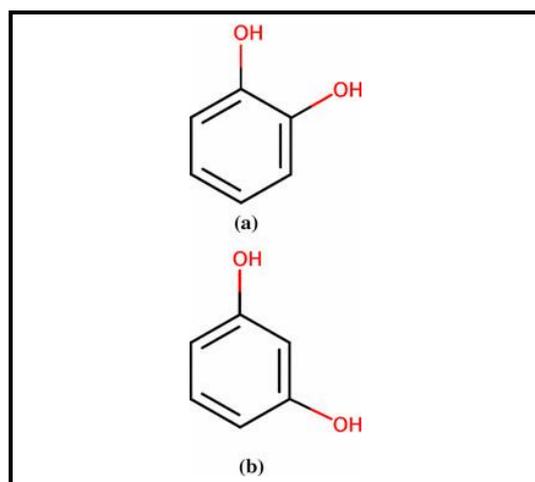


Figure 02 : Structures de catéchol et de résorcinol (Cristina, 2016).

4.1.2 Les acides phénoliques :

Les acides phénoliques se trouvent dans les tissus végétaux principalement sous forme de dérivés de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique (C₆-C₃) (Sarni-Manchado et Cheynier, 2006).

a. Les acides phénols dérivés de l'acide benzoïque (C₆-C₁) :

Les variations de structure résident dans les hydroxylations et méthylations du cycle aromatique (figure 03) (Murkovic, 2003). Dans les aliments, en particulier fruits rouges et les légumes, ils sont généralement présents sous forme liée en tant que composants de structures complexes comme les lignines et les tanins hydrolysables ou liée aux parois cellulaires et aux protéines (Liu, 2013).

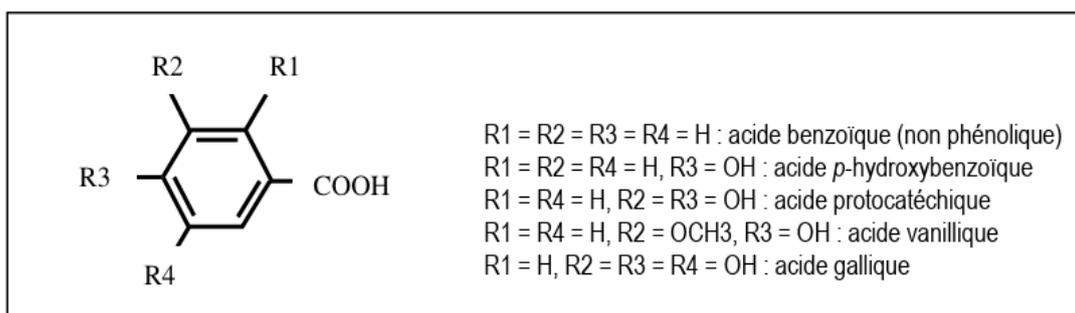


Figure 03 : Structures chimiques des acides hydroxybenzoïques (Bruneton, 2008).

b. Les acides phénols dérivés de l'acide cinnamique(C₆-C₃) :

L'acide férulique, l'acide caféique, l'acide p-coumarique, l'acide chlorogénique, l'acide sinapique et l'acide quinique (**figure 04**) appartiennent à cet important groupe d'acides phénoliques. On les trouve en abondance dans les fruits, les légumes et les céréales, ainsi que dans les graines de fruits (**El-Seedi et al., 2012**).

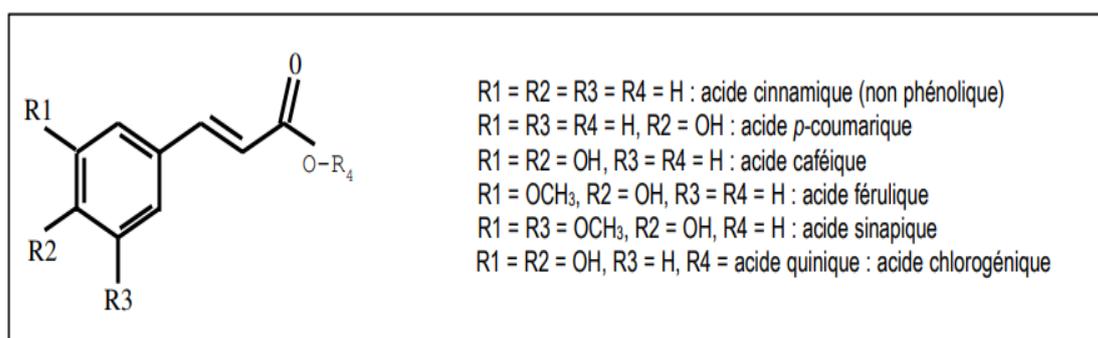


Figure 04 : Structures chimiques des acides hydroxycinnamiques (**Han et al., 2007**).

4.2 Les polyphénols :

4.2.1 Les flavonoïdes (C₆ – C₃ – C₆) :

Ils constituent une classe importante de produits naturels, largement présents dans les fruits, les légumes et certaines boissons (**Panche et al., 2016**). Ils ont un faible poids moléculaire, caractérisés par un squelette de 15 carbones, avec différentes substitutions, degrés d'insaturation et disposition du squelette de base, ce qui donne lieu à différentes sous-classes (**Lafay et Gil-Izquierdo, 2008**).

Les structures flavonoïdes sont essentiellement constituées de deux cycles aromatiques, A et B, reliés par un pont à trois carbones, souvent sous la forme d'un hétérocycle C (**figure 05**) (**Birt et Jeffery, 2013**).

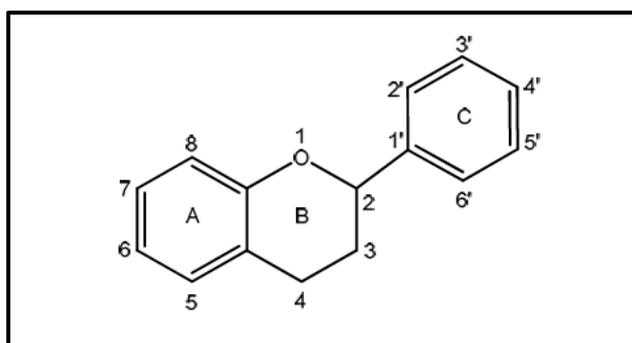


Figure 05 : Structure de base des flavonoïdes (**Balasundram et al., 2006**).

Une grande partie des flavonoïdes ont une couleur jaune à rouge, en raison des chromophores conjugués présents dans les molécules, qui sont responsables de la gamme de couleurs des fleurs, des graines, et les fruits (Erlund, 2004).

Les flavonoïdes peuvent être divisés en six sous-classes : les flavones, isoflavones, flavonols, anthocyanes, flavanols et flavanones. Les différences entre eux sont dues aux variations du nombre et de la position des groupes hydroxyles ainsi qu'à leur plage d'alkylation et glycosylation (Annexe 1) (Caleja et al., 2017).

4.2.2 Les tanins :

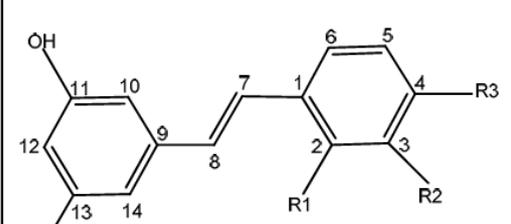
Ce sont des composés possédant des propriétés astringentes. Ces composés sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone et peuvent coaguler les protéines (Basri et Fan, 2005). Ils se retrouvent donc dans de nombreuses parties de la plante, comme l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits et les racines (Lekha et Lonsane, 1997 ; Purwar, 2019). La diversité de la structure est le résultat de la variation du modèle d'hydroxylation, de la stéréochimie au niveau des trois centres chiraux et de l'emplacement et type de liaison interflavane, ainsi que le degré et le modèle deméthylation, glycosylation et galloylation (He al., 2008).

4.2.3 Les stilbènes (C₆-C₂-C₆) :

Les stilbènes présentent une structure de type : deux cycles benzéniques reliés par un pont éthylène (tableau 01) (Jean-Denis, 2005). Ces composés existent sous deux formes : la forme Cis (obtenue sous action de la chaleur) et la forme Trans (forme stable et bioactive) (Mérillon et al., 1997).

Contrairement aux flavonoïdes, ces composés sont peu répandus chez les végétaux. Le raisin et le vin rouge constituent l'apport alimentaire le plus important de ceux-ci (Krisa et al., 1997).

Tableau 01 : Principaux dérivés des stilbènes (Jean-Denis, 2005).

Structure	R1	R2	R3	Composé
	H	H	H	Pinosylvine
	H	H	OH	Resvératrol
	OH	H	OH	Hydroxyresvératrol
	H	OH	OH	Picéatannol
	H	OH	OCH ₃	Rhapontagénine

4.2.4 Les lignines (C₆-C₃) n :

La lignine est un polymère fortement ramifié (**figure 6**) formée par une polymérisation oxydative de trois alcools phénylpropéniques qui sont les alcools p-coumarique, coniférique et sinapique (**Sakagami et al., 2005**).

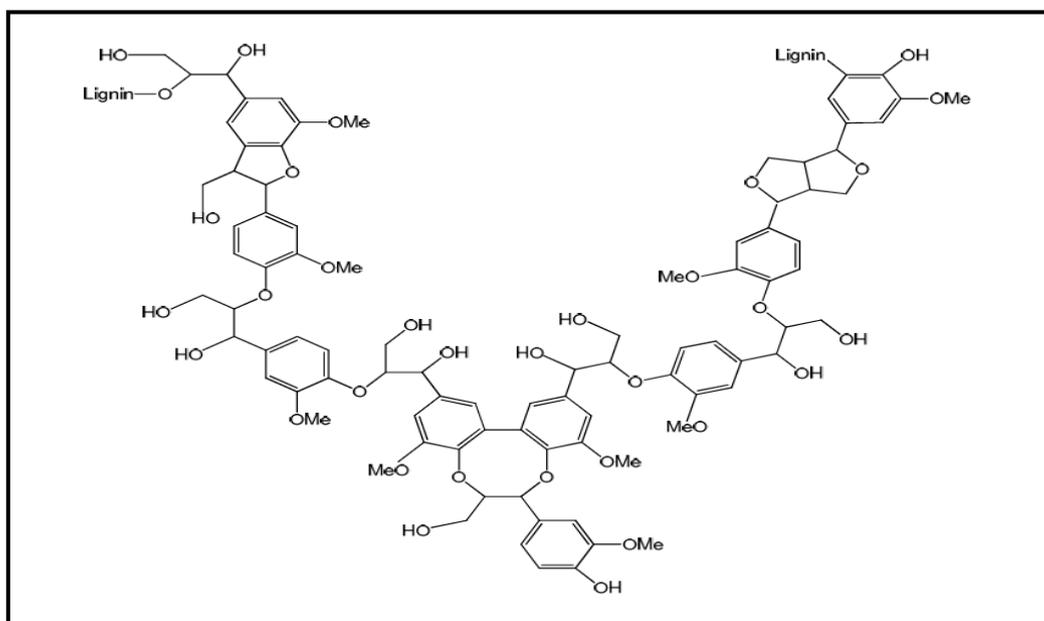


Figure 06 : Structure d'une lignine (**Scalbert A et Williamson, 2000**).

5. Rôles et activités biologiques des composés phénoliques :

Les composés phénoliques sont impliqués dans les processus d'adaptation des plantes lors de conditions de stress telles qu'une blessure et dans la défense contre les rayons ultraviolets ou contre l'agression d'agents pathogènes (**Ansari et al., 2013**).

Les flavonoïdes sont essentiels à la croissance, au développement et aux systèmes de défense normaux des plantes. Certains sont responsables de la couleur, de la saveur et de l'odeur des fleurs, des fruits et des feuilles (**Albishi, 2018**). Les tanins assurent une défense contre les herbivores et les pathogènes, ainsi qu'une protection contre les rayonnements UV (**Brillouet et al., 2013**). La lignine est l'un des biopolymères les plus prédominants présents dans les plantes qui représentent 16 à 33 % de la biomasse ligneuse et représentent le deuxième composé organique en importance après la cellulose (**Bujor, 2016**).

Dans les aliments, les acides phénoliques et les polyphénols peuvent contribuer à l'amertume, à l'astringence, à la couleur, à la saveur, à l'odeur, au goût aigre et à la stabilité oxydative (**Pandey et Rezvi, 2009 ; Parus, 2013**).

Les polyphénols ont des activités biologiques, notamment anti-cardiovasculaire (Mattera et al., 2017), antioxydante (Eghbaliferiz et Iranshahi, 2016), antivirale (Lecher et al., 2019), antimicrobienne (Gutiérrezdel-Río et al., 2018), anti- effets inflammatoires (Porro et al., 2019), œstrogéniques (Erkkola et al., 2010), anti-âge (Small et al., 2018) et anticancéreux (Chen et al., 2019).

L'activité antioxydante des flavonoïdes dépend de la présence, du nombre et de la position des groupes hydroxyles dans la structure chimique de ces composés (Reis Giada, 2013). Outre leur principale propriété antioxydante, ils possèdent également de nombreuses activités biologiques diverses qui sont liées à des aspects liés à la santé humaine. Ces activités sont anti-inflammatoires, anti-hyperlipidémiques, hépatoprotectrices, anti-ulcéreuses, antivirales, anticancéreuses, antidiabétiques, cytotoxiques, etc (Durazzo et al., 2019).

Ces dernières années, une attention considérable a été attirée sur les en raison de leurs effets bénéfiques potentiels sur la santé humaine, tels que leurs activités immunomodulatrices et anticancéreuses, leurs fonctions antioxydantes et anti-radicalaires, leurs activités anti-inflammatoires, leurs propriétés cardioprotectrices, leurs effets vasodilatateurs et antithrombotiques, leurs fonctions de protection contre les UV, etc (He et al., 2008 ; Smeriglio et al., 2017).

Le resvératrol, l'un des stilbènes les plus connus, possède des effets préventifs contre divers cancers. Il inhibe des enzymes comme la cyclooxygénase-2, réduisant ainsi le risque de progression tumorale (Sirerol et al., 2016). De plus, il augmente les enzymes antioxydantes, ce qui protège contre le stress oxydatif et les maladies liées au vieillissement (Reinisalo et al., 2015). Ces propriétés en font un candidat prometteur dans la prévention des maladies neurodégénératives, cardiovasculaires et de certains cancers (Sirerol et al., 2016).

6. Méthodes d'extraction de composés phénoliques :

La composition chimique d'un produit végétal est déterminée par analyse chimique qualitative utilisant divers solvants pour l'extraction. Pour extraire les composés phénoliques bioactifs d'une grande variété de matières végétales, notamment des herbes, des fruits et des légumes, les chercheurs utilisent plusieurs techniques et méthodes (Yuanyuan et al., 2022).

La méthode, le pH, la température, le rapport quantité de matière au volume du solvant, les intervalles de temps, le nombre et les étapes d'extractions individuelles, jouent un rôle important dans l'extraction de ces composés (**Muanda, 2010**).

Les extractions liquide/liquide (LLE) et solide/liquide (SLE) les plus courantes sont fréquemment utilisées pour séparer les composés phénoliques. À l'heure actuelle, en ce qui concerne l'impact environnemental global d'une extraction industrielle, les méthodes d'extraction non conventionnelles telles que les extractions assistées par micro-ondes (MAE) et par ultrasons (UAE), l'extraction par fluide supercritique (SFE), l'extraction par fluide sous pression (PFE) ou extraction assistée par des enzymes (EAE), sont également appliquées à l'extraction de composés phénoliques à partir de matières végétales (**Du et al., 2011**). Différentes méthodes d'extraction de composés phénoliques sont résumées dans le **tableau 07 (Annexe 1)**.

7. Méthodes d'analyse des composés phénoliques :

La quantification des composés phénoliques dépend de différents paramètres, tels que la nature chimique des composés, la méthode d'extraction utilisée, la taille des particules, la sélection des standards et les substances et impuretés interférentes. Avec les progrès de la science analytique, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour identifier et quantifier les composés phénoliques issus de matières végétales, telles que la spectrophotométrie, la HPLC, la GC et leurs combinaisons (**Yuanyuan et al., 2022**).

Chapitre II
L'activité antioxydante
et la cosmétologie

1. Oxydants :

1.1 Le stress oxydant :

En 1991, Sies a défini la notion de stress oxydant comme l'incapacité de l'organisme à se défendre contre l'agression des espèces oxygénées activées suite à un déséquilibre entre la production d'éléments oxydants et de mécanismes de défense antioxydante (**figure 07**). Ce déséquilibre provient soit d'une production exagérée d'agents oxydants, soit d'une altération des mécanismes de défense (**Morena et al., 2002**), ce qui peut engendrer de nombreux dommages sur la structure et le métabolisme cellulaire en dégradant ainsi de nombreuses cibles : protéines, lipides, et acides nucléiques (**Taibur et al., 2012**).

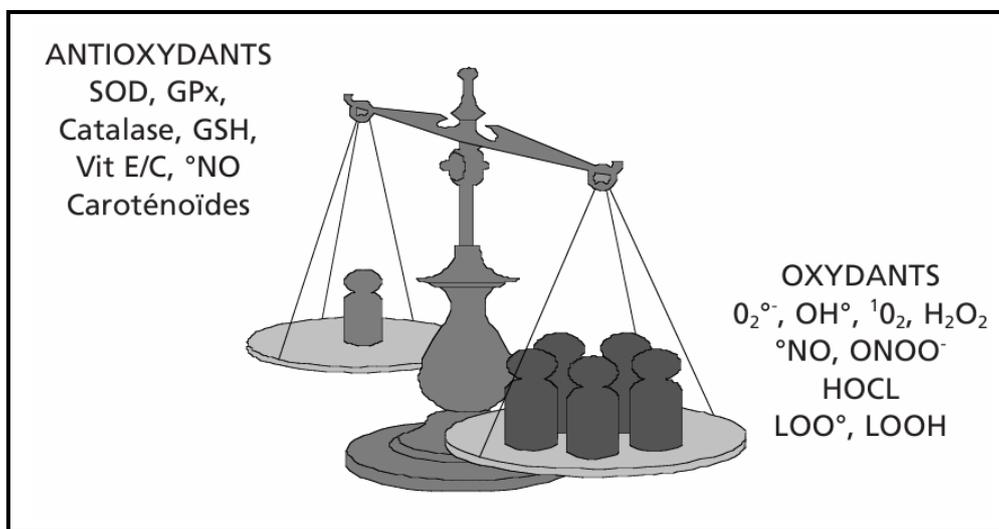


Figure 07 : Déséquilibre de la balance entre oxydants et antioxydants (Stress Oxydant) (**Morena et al., 2002**).

1.1.1 Radicaux libres :

Un radical libre est une espèce chimique, molécule, morceau de molécule ou simple atome, capable d'avoir une existence indépendante (libre) en contenant un ou plusieurs électrons célibataires (électron non apparié sur une orbitale). Cela lui confère une grande réactivité donc une demi-vie très courte. En effet, ce radical libre aura toujours tendance à remplir son orbitale en captant un électron pour devenir plus stable : il va donc se réduire en oxydant un autre composé (Système redox) (**Halliwell, 1996**).

Parmi les espèces radicalaires les plus intéressantes se trouvent les espèces réactives de l'oxygène (ERO) qui sont des radicaux libres qui dérivent de la molécule d'oxygène, par addition d'un électron (**Jacques et André, 2004 ; Gutteridge, 1993**). Les principales espèces réactives de l'oxygène sont :

- **Le radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$)** : Cet anion va conduire au cours de véritables chaînes d'oxydoréductions à la formation de nombreuses espèces très réactives (**Strobel, 2011**). Sa durée de vie est relativement longue (jusqu'à quelques dizaines de secondes) car il est peu réactif en milieu aqueux. Il peut ainsi diffuser assez loin de son lieu de production. Toutefois, sa charge électrique négative le rend incapable de diffuser à travers les membranes biologiques (**Marla et al., 1997**).
- **Le radical hydroxyle (OH^{\bullet})** : Ce sont les radicaux libres les plus réactifs (**Huet et Duranteau, 2008**), capables de réagir avec un très grand nombre de cibles moléculaires, *in vivo*. Ils se forment, *in vivo*, en présence de cations métalliques (réaction de Fenton). Les radiations ionisantes, le rayonnement ultraviolet et les ultrasons sont également générateurs de radicaux OH^{\bullet} (**Hamma et al., 2015**).
- **Le monoxyde d'azote (NO^{\bullet})** : C'est un radical libre ubiquitaire de nature gazeuse et hautement diffusible (**Bonnefont-Rousselot et al., 2002**).

Il y a aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante (**Jacques et André, 2004 ; Gutteridge, 1993**), tels que :

- **Le Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)** : C'est un oxydant très puissant, potentiellement toxique pour la cellule (**Fontaine et al., 2002**). C'est une ERO stable en l'absence de métaux de transition mais hautement diffusible dans le cytoplasme et à travers les membranes (**Koechlin-Ramonatxo, 2006**).
- **Le peroxynitrite ($ONOO^-$)** : Il est produit dans des cellules tels que le muscle lisse ou les cellules endothéliales, et en particulier lors de la réponse inflammatoire. Est un oxydant puissant et diffusible, capable d'endommager de nombreuses molécules organiques (**Haleng et al., 2007**).

Le rôle des ERO est très complexe car elles peuvent avoir un rôle physiologique ou un effet toxique en fonction de leur concentration (**Delattre et al., 2003**). Dans des conditions normales, elles sont générées en faible quantité et jouent un rôle de messagers secondaires capables, notamment, de réguler le phénomène de l'apoptose ou d'activer des facteurs de transcription (**Huet et Duranteau, 2008**). Citons aussi le processus de fécondation, au cours duquel les spermatozoïdes sécrètent de grandes quantités d'espèces oxygénées activées pour percer la paroi membranaire de l'ovule (**Haleng et al., 2007**).

Formés en trop grande quantité, les ERO deviennent « pathologiques » en activant l'expression de gènes codant pour des cytokines pro-inflammatoires ou des protéines d'adhésion. En outre, leur nature instable les rend très réactifs vis-à-vis de substrats biologiques et capables d'induire des modifications oxydatives délétères potentiellement impliquées dans l'apparition de pathologies (**Haleng et al., 2007**).

1.1.2 Conséquences du stress oxydant :

Les conséquences du stress oxydant seront extrêmement variables selon la dose et le type cellulaire. De légers stress augmenteront la prolifération cellulaire et l'expression de protéines d'adhésion. Des stress moyens faciliteront l'apoptose, alors que de forts stress provoqueront une nécrose et des stress violents désorganiseront la membrane entraînant des lyses immédiates (**Favier, 2006**).

De nombreuses anomalies pathologiques sont également induites par le stress oxydant : mutations (**Favier, 2003**), carcinogenèse (**Shiota et al., 2014**), malformations des fœtus (**Bouchikhi, 2016**), fibrose (**Favier, 2006**), formation d'auto-anticorps (**Favier, 2003**), immunosuppression (**Corzo et al., 2009**)... Le stress oxydant est aussi un des facteurs potentialisant l'apparition de maladies plurifactorielles tel que le diabète, la maladie d'Alzheimer, les rhumatismes et les maladies cardiovasculaires (**Favier, 2003**).

2. Antioxydants :

Les antioxydants sont définis comme des substances capables de concurrencer d'autres substrats oxydables à des concentrations relativement basses et donc de retarder ou d'empêcher l'oxydation de ces substrats (**Strobel et al., 2011**). Dans ces circonstances normales, on dit que la balance antioxydants/pro-oxydants est en équilibre (**Pincemail et al., 2002**). Cet état d'équilibre est une condition indispensable pour maintenir une fonction cellulaire et tissulaire normales (**Bonnefont-Rousselot et al., 2003**).

De part leur fonctionnalité, les antioxydants sont présents dans tous les compartiments de l'organisme, qu'ils soient intracellulaires, membranaires ou extracellulaires (**figure 08**) (**Hamma et al., 2015**).

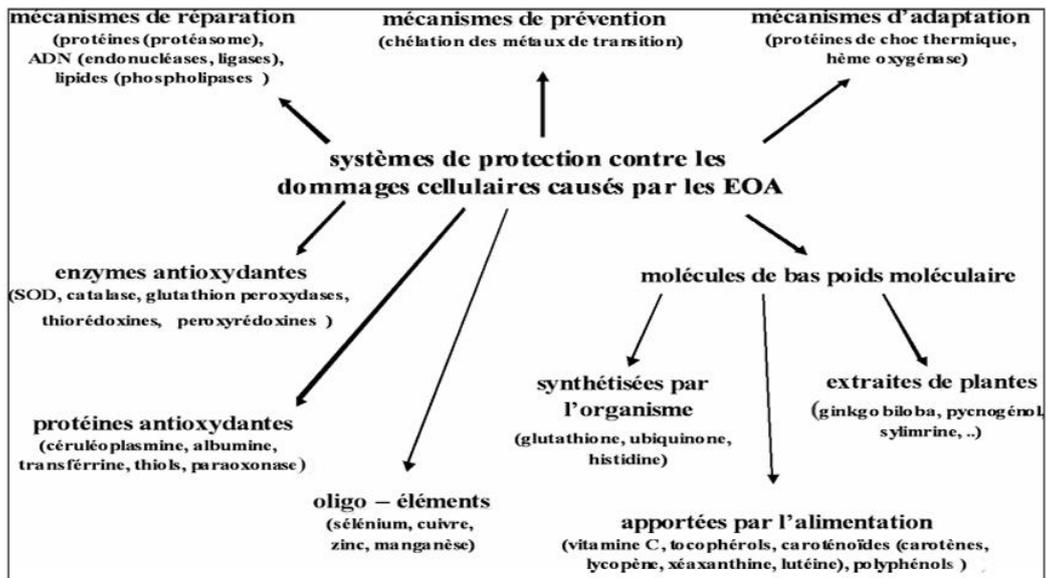


Figure 08 : Réseau des antioxydants (Kohen et Nyska, 2002).

2.1 Mécanismes d'action :

Les antioxydants peuvent agir contre l'oxydation de deux manières distinctes : soit en protégeant les lipides cibles des initiateurs de l'oxydation, soit en interrompant la phase de propagation (Leger, 2006).

Dans le premier cas, les antioxydants dits préventifs (ou retardeurs), empêchent la formation ou piègent les ERO responsables de l'initiation de l'oxydation ($O_2 \bullet-$, $1 O_2 \dots$). Dans le second cas, les antioxydants dits briseurs de chaîne interceptent les radicaux propagateurs de l'oxydation (lipoperoxyradicaux, ou $LOO\bullet$) ou participent indirectement à l'interruption de l'oxydation radicalaire en chaîne (Buettner, 1999).

Certains antioxydants ont des modes d'action mixtes. Deux exemples peuvent illustrer ces mécanismes multiples. L'exemple de l'acide ascorbique, qui est un désactivateur de l'oxygène singulet, élimine l'oxygène moléculaire ; il est aussi un donneur d'hydrogène aux radicaux lipidiques et aux radicaux tocophéroxyles pour régénérer le tocophérol. Quant aux flavonoïdes tels que les anthocyanines, les catéchines, les flavones, les flavonols, les isoflavones et les proanthocyanidines, ce sont des chélateurs de métaux, piègeurs d'anions superoxyde et donneurs d'hydrogène (Ibourahema et al., 2011).

2.2 Classification :

On distingue deux sources d'antioxydants (figure 09) : l'une est apportée par l'alimentation sous forme de fruits et légumes riches en vitamines C, E, caroténoïdes ..., l'autre est endogène et se compose d'enzymes, de protéines..... (Haleng et al., 2007). On peut aussi

les classer en antioxydants enzymatiques (le superoxyde dismutase (SOD), la catalase (CAT), la glutathion peroxydase (GPx) et la glutathion réductase (GR)) (Valko et al, 2007 ; Thérond et Bonnetfont-Rousselot, 2005), et antioxydants non enzymatiques qui comprennent entre autres la vitamine E, l'acide ascorbique (vitamine C), le glutathion (GSH), les caroténoïdes et les flavonoïdes (Valko et al, 2007; Roussel et al, 2005). Ces derniers possèdent la capacité de dégrader les EROs, comme les radicaux superoxydes, hydroxyles et peroxydes, de même que la fonction d'agents chélateurs d'ions métalliques (Singh et al, 2008).

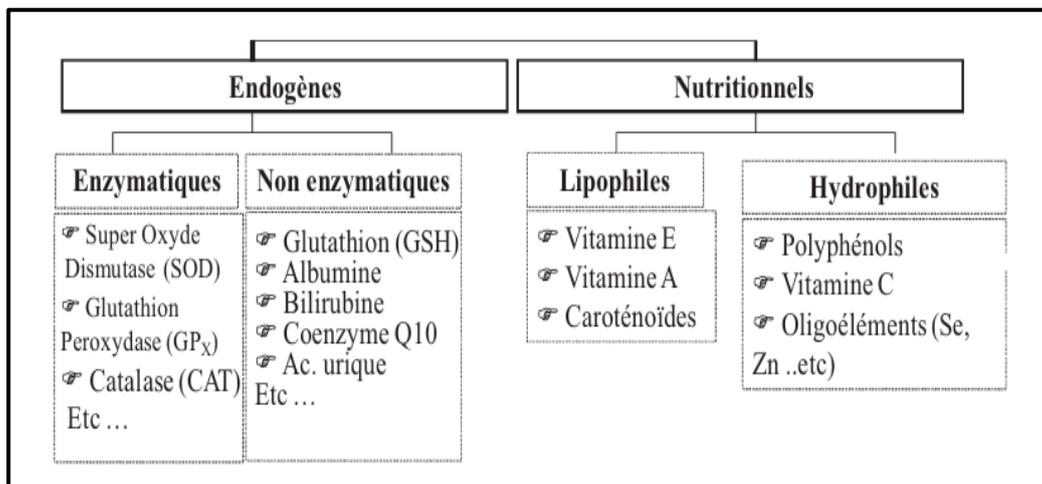


Figure 09 : Différentes sources d'antioxydants dont dispose l'organisme pour répondre aux situations de stress oxydant (Durand et al., 2013).

2.3 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante, *in vitro* :

L'activité antioxydante n'est pas concluante sur la base d'un seul modèle de test antioxydant. Il existe plusieurs procédures de test, *in vitro*, pour évaluer les activités antioxydantes avec les échantillons d'intérêt (tableau 02) (Moharram et Youssef, 2014). Il est donc difficile de comparer complètement une méthode à une autre.

Tableau 02 : Différentes techniques utilisées, *in vitro*, pour mesurer l'activité antioxydante (Moharram et Youssef, 2014).

Dosage antioxydant	Principe de méthode	Détermination du produit final
Spectrométrie		
DPPH	Réaction antioxydante avec un radical organique	Colorimétrie
ABTS	Réaction antioxydante avec un radical organique	Colorimétrie
FRAP	Réaction antioxydante avec un complexe Fe (III)	Colorimétrie
PFRAP	Réduction du ferricyanure de potassium par des antioxydants et réaction ultérieure du ferrocyanure de potassium avec Fe ³⁺	Colorimétrie
CUPRAC	Réduction du Cu (II) en Cu (I) par des antioxydants	Colorimétrie
ORAC	Réaction antioxydante avec les radicaux peroxy, induite par l'AAPH	Perte de fluorescence de la fluorescéine
HORAC	Capacité antioxydante à éteindre les radicaux OH générés par un Co (II) Système de type Fenton basé sur	Perte de fluorescence de la fluorescéine
TRAP	Capacité antioxydante à éliminer les radicaux dérivés du luminol, générés par la décomposition de l'AAPH	Trempe par photochimiluminescence
Fluorimétrie	Émission de lumière par une substance qui a absorbé de la lumière ou un autre rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde différente	Enregistrement des spectres d'excitation/émission de fluorescence

En général, les tests d'antioxydants, *in vitro*, utilisant des pièges à radicaux libres sont relativement simples à réaliser (Dontha, 2016). Il s'agit des tests de piégeage des radicaux 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et 2,20-azino-bis (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) (ABTS^{o+}) :

2.3.1 Test de piégeage du radical libre DPPH :

Il repose sur la réduction du radical violet DPPH par un antioxydant, via un mécanisme de transfert d'atome d'hydrogène, provoquant ainsi un changement de couleur des molécules de DPPH de violet à jaune (figure 10). Le radical violet DPPH non réagi est mesuré à l'aide d'un

spectrophotomètre UV-Vis à environ 517 nm, permettant de quantifier l'activité antioxydante (Sirivibulkovit et al., 2018).

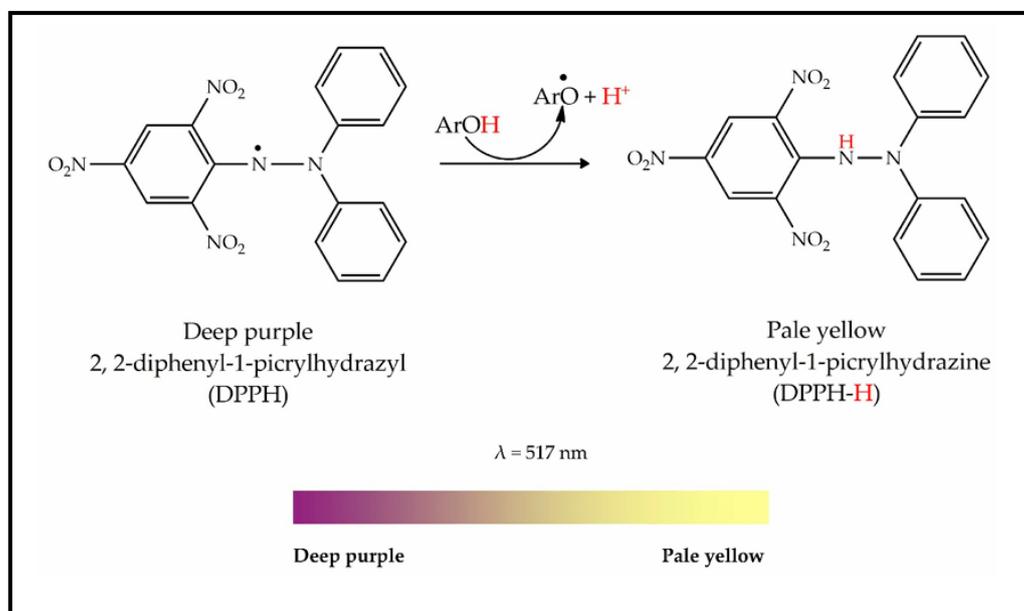


Figure 10 : Mécanisme de réaction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (Sadeer et al., 2020).

2.3.2 Test de ABTS^{o+} :

Le test TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) est une méthode simple et pratique utilisée pour mesurer la capacité antioxydante (Miller et al., 1993). Le test mesure la capacité des antioxydants à neutraliser le cation radical stable 2,2 –azinobis (acide 3-éthylbenzthiazolin-6-sulfonique) (ABTS^{o+}), un chromophore bleu-vert d'absorption maximale à 734 nm, dont l'intensité diminue en présence d'antioxydants. Le degré de décoloration de la couleur bleu-vert par des agents antioxydants, quantifié par la chute soudaine de l'absorbance jusqu'à 734 nm, dépend de la durée de la réaction, de l'activité antioxydante intrinsèque et de la concentration de l'échantillon (figure 11) (Munteanu et Apetrei, 2021).

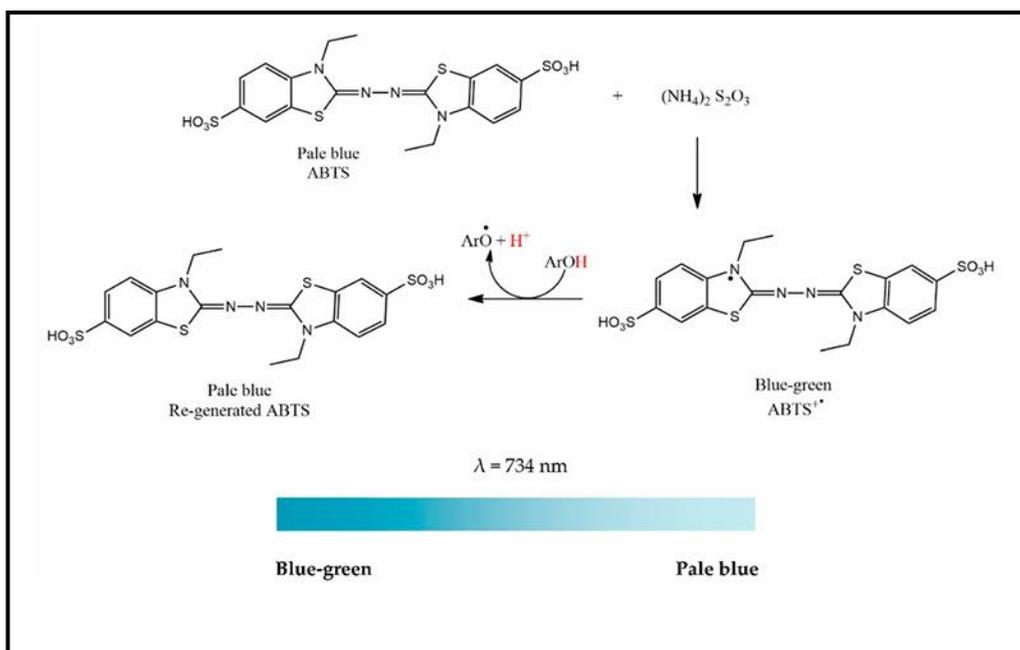


Figure 11 : Mécanisme réactionnel du 2,2'-azino-bis (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) (ABTS) (Sadeer et al., 2020).

2.4 Les composés phénoliques et l'activité anti- radicalaire :

Plusieurs études récentes ont montré que les composés phénoliques sont des anti-radicalaires puissants (Ksouri et al., 2008). Des travaux antérieurs ont été réalisés sur l'activité antioxydante des extraits de plantes par les tests DPPH et ABTS. Nous avons rassemblé les résultats de ces travaux (l'inverse des CI_{50} et les teneurs en composés phénoliques (Annexe 02, Tableaux 01, 02, 03) et nous avons réalisé une corrélation. Cette corrélation est représentée dans le tableau 03. De même, le tableau 04, représente les résultats d'une corrélation menée antérieurement par Stanciauskaite et al. (2022).

Tableau 03 : Corrélation comparant les composés phénoliques totaux, l'activité antioxydante par les tests DPPH et ABTS (l'inverse de IC_{50}) (Établie par nous-mêmes)

	Corrélation 1	Corrélation 2	Corrélation 3
	Flavonoïdes	Flavonoïdes	Polyphénols Totaux
DPPH 1/ IC_{50}	0,89	0,53	-
ABTS 1/ IC_{50}	0,59	-	0,79

Tableau 04 : Corrélation entre l'activité antioxydante et la teneur en flavonoïdes et la teneur phénolique (Stanciauskaite et al., 2022).

	Flavonoïdes	Polyphénols totaux
DPPH 1/IC 50	0,59	0,83
ABTS 1/IC 50	0,57	0,87

Les résultats de ces deux corrélations indiquent que la teneur en polyphénols totaux dans les extraits de plantes est étroitement liée à leur capacité à piéger les radicaux libres (R^2 de 0,79 à 0,87). Cependant, pour les flavonoïdes ont une corrélation moyenne ($R^2 > 0,5$) à forte (R^2 de 0,89) avec ces deux tests. Ces observations mettent en évidence l'importance des composées phénoliques dans l'activité antioxydante des extraits de plantes.

3. Cosmétiques biologiques :

Les cosmétiques biologiques et naturels sont qualitativement similaires aux préparations cosmétiques classiques, mais sont chimiquement et technologiquement différent (Rosholt, 2011 ; Juliano et Magrini, 2017). Ils comprennent une large gamme de produits pour les soins de la peau, les soins capillaires, les colorants et les produits de parfumerie (NCMS, 2022).

Lors de la production de cosmétiques naturels et biologiques, il est nécessaire de s'abstenir de processus tels que l'utilisation de matières premières génétiquement modifiées, l'irradiation radioactive pour la décontamination des matières premières et du produit final. Il est également interdit d'utiliser des graisses synthétiques, des parabènes, des colorants et arômes artificiels, des silicones, de la paraffine et autres dérivés du pétrole (COSMOS et OCC, 2022 ; CEC, 2022).

3.1 Les matières premières utilisées en cosmétique biologique :

Les produits cosmétiques biologiques et naturels sont fabriqués à partir des matières premières sélectionnées, autorisées pour leur production et traitées selon des procédés physiques et chimiques autorisés. Il s'agit le plus souvent d'origine végétale (huiles végétales, beurres végétaux, cires végétales, macérats végétaux, huiles essentielles).

L'utilisation d'ingrédients d'origine animale est également autorisée, si cet ingrédient est produit naturellement par un animal (il ne doit pas faire partie d'un animal), comme la lanoline, la cire d'abeille, le miel (Vasiljević et Bojović, 2018).

Les cosmétiques bios utilisent souvent aussi des minéraux naturels comme le mica et l'argile. Ces ingrédients sont privilégiés pour leurs propriétés non-toxiques et respectueuses de l'environnement (**Wargala, 2021**).

3.2 Les plantes médicinales utilisées traditionnellement en dermato-cosmétologie :

L'utilisation des remèdes à base de plantes connaît dernièrement un engouement sans précédent. De plus en plus de gens sont à la recherche de médicaments "naturels", et il semblerait même que les cosmétiques et les produits d'entretien à base de plantes soient aujourd'hui de plus en plus utilisés (**Adossides, 2003 ; El-hilel, 2016**).

De même pour la population algérienne, vu la diversité des plantes médicinales ayant un grand pouvoir thérapeutique, elle adopte la médication par les plantes pour des pathologies diverses telles que les affections dermatologiques qui sont nombreuses et très répandues (**Annexe 1, tableau 8**). Elles sont considérées comme un ensemble de pathologies dont les symptômes les plus visibles se manifestent au niveau des organes cibles notamment la peau, les muqueuses et les phanères (**Svetaz, 2010**).

3.3 Les produits naturels et extraits de plantes comme filtres UV naturels pour les crèmes solaires :

3.3.1 Action du soleil sur la peau :

Concernant la santé humaine, le rayonnement solaire exerce la plupart de ses effets positifs en activant le 7-déhydrocholestérol pour synthétiser la vitamine D3 dans l'épiderme de la peau humaine afin de prévenir l'ostéomalacie. De plus, la production d'oxyde nitrique (NO) induite par les ultraviolets (UV) aide à réduire la tension artérielle. L'exposition aux rayons UV peut améliorer l'humeur en induisant la libération d'endorphines (**Li et al., 2023**).

Le rayonnement UV solaire est divisé en trois catégories en fonction de la longueur d'onde, à savoir les UVA (400 à 315 nm), les UVB (315 à 280 nm) et les UVC (280 à 100 nm) (**Polonini et al., 2011**). Les rayons UVC sont dispersés et réduits par la couche d'ozone et n'atteignent pas le sol. Environ 90 à 99 % des rayons UVA et 1 à 10 % des rayons UVB atteignent la surface de la Terre (**figure 12**) (**Li et al., 2023**).

L'épiderme de la peau sert de barrière pour protéger l'organisme de l'environnement extérieur (**Zhu et al., 2017**). Cependant, l'exposition à long terme aux rayons UV présente un risque potentiel de lésions cutanées, à savoir un vieillissement cutané accéléré, comme des rides et un relâchement, des coups de soleil, voire des mutations conduisant à la promotion de différents types de cancers de la peau (**Solano, 2020**).

Les effets du soleil sur la peau dépendent de la quantité d'énergie absorbée et de la profondeur de pénétration qui est proportionnelle à la longueur d'onde. Les rayons infrarouges pénètrent au-delà de l'hypoderme, les UVA pénètrent jusqu'au milieu du derme et les UVB atteignent jusqu'à la jonction dermoépidermique (**figure 12**) (**Martini, 2011**).

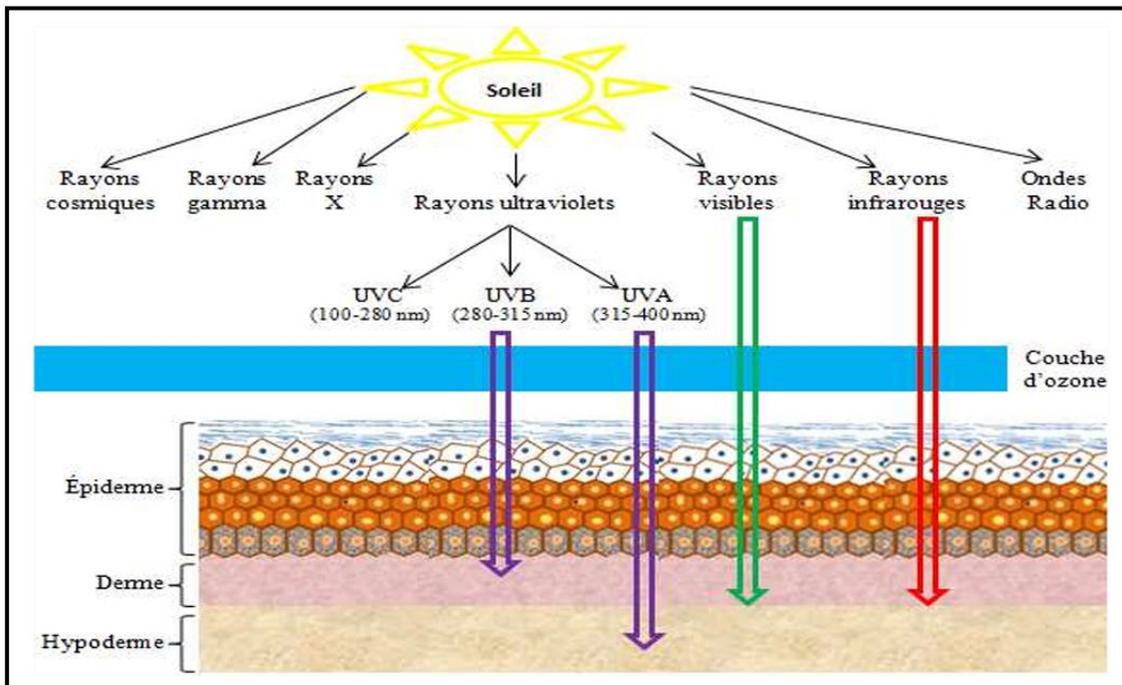


Figure 12 : Spectre de rayonnement et diffusion dans la peau (**Césarini et Robert, 1985**).

3.3.2 Mode d'action des produits de protection :

Pour protéger la peau de ces radiations nocives, divers écrans solaires ont été introduits. La crème solaire peut être une lotion en mousse expansée, une lotion fouettée ou une lotion en gel qui absorbe (écran solaire chimique) ou réfléchit (écran solaire physique) une partie des rayonnements UV et aide à protéger contre les coups de soleil ou le bronzage (**Hubbard et al., 2018**).

Les écrans solaires chimiques utilisent des filtres spécifiques et bloquent l'entrée de différentes longueurs d'onde de rayonnement UV.

La plupart des produits chimiques synthétiques bloquent uniquement les rayonnements UVB et très peu sont capables de bloquer les UVA. Le meilleur écran solaire est donc la combinaison d'écrans solaires physiques et chimiques. Les principaux constituants actifs des crèmes solaires physiques sont généralement l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane

(TiO₂), qui réfléchissent la plupart des rayons UV, y compris les rayons UVA et UVB. Or, ces produits chimiques sont nocifs pour notre peau en cas d'application continue (Tyagi et al., 2016). Il a également été rapporté que les nanoparticules de ZnO et de TiO₂ provoquent des dommages oxydatifs accrus à l'ADN en raison d'une production excessive d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) (Tyagi et al., 2016).

L'efficacité photoprotectrice des crèmes solaires est déterminée par deux paramètres principaux : le facteur de protection solaire (SPF) et le degré de protection UVA (PA). Le paramètre standard dans l'industrie des crèmes solaires est le SPF, qui mesure directement la protection contre l'érythème cutané (coup de soleil) induit par les UV dans des conditions standardisées. Cet effet est principalement dû aux UVB. Selon la réglementation de la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis (FDA, 2012), les produits commerciaux doivent être étiquetés avec des valeurs SPF indiquant la durée pendant laquelle ils protègent contre les rayons UVB. Le SPF est généralement compris entre 10-25, 25-50 et 50-100 (en fait 50+ selon la FDA), correspondant respectivement à une protection faible, élevée et très élevée (Osterwalder et Herzog., 2009).

Les personnes de phototype I (ayant une peau très claire) ont besoin d'une très haute protection, un SPF minimum de 50. C'est également le cas des personnes souffrant de maladies telles que l'albinisme et le vitiligo, qui sont très sensibles aux effets des UV en raison d'une production de mélanine défailante. En revanche, les individus de phototypes sombres, V et VI (ayant une pigmentation de la peau plus foncée), nécessiteraient une protection moindre, autour de 20 (Solano, 2020).

En plus des agents absorbant les UV-Vis, les crèmes solaires récentes présentent d'autres propriétés, comme la résistance à l'eau, la photostabilité, les agents hydratants, la lotion collante pour éviter les applications répétées, etc (Solano, 2020).

3.3.3 Relation oxydants et rayonnements UV :

La génération d'espèces réactives de l'oxygène est le principal facteur de destruction des cellules de la peau après une exposition aux UV (figure 13). Un antioxydant potentiel est donc nécessaire pour protéger naturellement la peau (Tyagi et al., 2016).

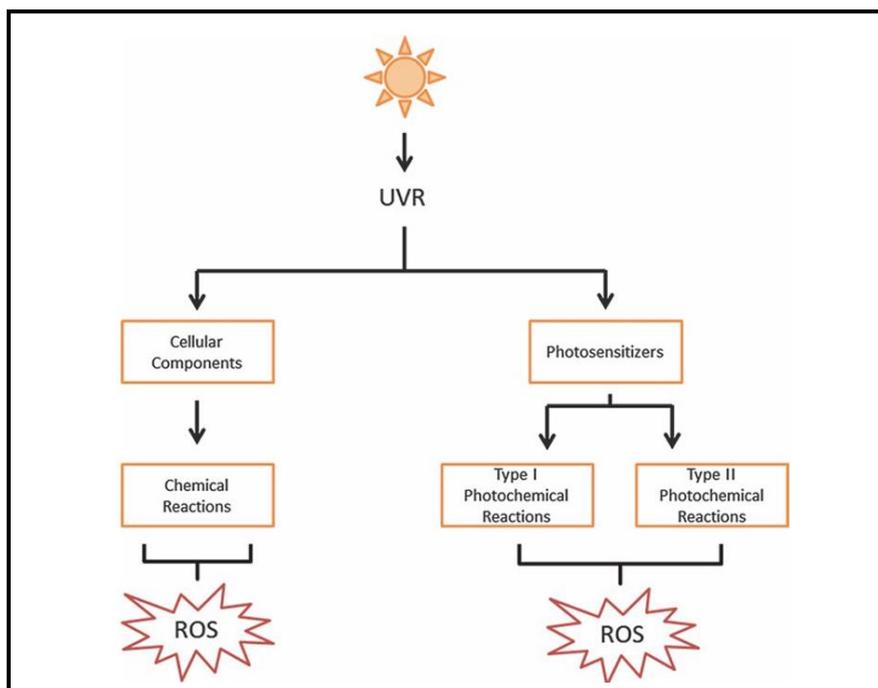


Figure 13 : Génération d'espèces réactives de l'oxygène induite par les rayons UV (Jager et al., 2017).

L'évaluation de l'activité antioxydante des produits dérivés de plantes et l'utilisation d'antioxydants naturels dans les produits cosmétiques de soins de la peau suscitent un intérêt croissant.

3.3.4 Composants végétaux agissant contre les rayonnements UV :

Les extraits de plantes sont riches en vitamines, alcaloïdes, flavonoïdes, acides phénoliques et terpénoïdes. Grâce à cette composition variée, ils possèdent un potentiel élevé pour être utilisés dans divers produits pharmaceutiques destinés aux soins de la peau, tels que les écrans solaires (Dweck, 2002).

De nos jours, les sociétés pharmaceutiques utilisent des crèmes solaires renforcées d'extraits de plantes ou de produits naturels ayant une activité antioxydante pour ajouter plus de protection contre les radicaux libres générés et avec la capacité d'absorber les rayons UV pour participer à la propriété filtrante des écrans solaires. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées dans le domaine des formulations à base d'extraits de plantes destinées à être utilisées comme protections solaires (El Aanachi et al., 2021).

3.3.5 Méthodes d'évaluation du potentiel de protection solaire de plantes :

L'évaluation du potentiel de protection solaire des plantes est essentielle pour comprendre leur capacité à atténuer les effets nocifs des rayons ultraviolets (UV) sur la peau humaine et sur d'autres organismes. Voici quelques méthodes couramment utilisées pour évaluer ce potentiel :

a. Tests de protection solaire, *in vivo* :

La méthode la plus appropriée, traditionnellement employée et officiellement reconnue dans de nombreux pays, est la méthode, *in vivo*, pour déterminer le Facteur de Protection Solaire (FPS), incluant la méthode de la FDA utilisée aux États-Unis, la norme du Deutsches Institut für Normung (DIN) en Allemagne et la réglementation de Comité de Liaison de l'Industrie des Parfums et des Cosmétiques (COLIPA) dans l'Union européenne (Santos et al., 1999).

Bien que des différences existent entre ces approches nationales, elles partagent toutes une caractéristique commune : elles impliquent des études à long terme faisant appel à 10 à 20 volontaires de sexes variés et possédant des types de peau appropriés. Cependant, cette méthode est associée à des coûts élevés et soulève des préoccupations éthiques liées aux tests sur des sujets humains. De plus, son application régulière dans le contrôle qualité reste peu pratique, ne permettant pas d'assurer systématiquement l'adaptation de chaque lot de crème solaire à son utilisation (Santos et al., 1999).

b. Tests de protection solaire, *in vitro* :

Cette méthode présente de nombreux avantages significatifs, notamment sa rapidité, son objectivité et sa rentabilité. Elle offre un outil précieux pour les chercheurs et les fabricants en leur permettant d'identifier de nouveaux filtres solaires, d'optimiser les combinaisons existantes et de présélectionner les formules protectrices avant de procéder aux tests, *in vivo*, sur des sujets humains (Santos et al., 1999). La technique la plus courante consiste à mesurer la transmission spectrale à des longueurs d'onde UV comprises entre 290 nm à 320 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre. Le dépistage de l'activité de protection solaire est évalué par la détermination du SPF (Diffey et Robson, 1989).

4. Travaux antérieurs sur l'évaluation du Facteur de Protection Solaire (SPF), l'activité anti-âge et de l'activité antioxydante, *in vitro* :

La matrice extracellulaire (MEC) est le composant le plus important du derme composé principalement de collagène, élastine, et d'acide hyaluronique, qui sont cruciaux pour la structure et l'élasticité de la peau (Ndlovu et al., 2013).

Le photovieillissement, causé par le rayonnement UV et les espèces réactives de l'oxygène (ROS), accélère la dégradation de la MEC via des enzymes comme la collagénase, l'élastase et la hyaluronidase. Les plantes et leurs composés phénoliques agissent comme antioxydants, inhibant ces enzymes et réduisant les dommages cutanés visibles tels que les rides (Mukherjee et al., 2011 ; Rittié and Fisher, 2002).

Plusieurs travaux antérieurs ont été réalisés sur l'activité antioxydante des extraits de plantes ainsi que sur leurs effets inhibiteurs sur les enzymes collagénase, élastase et hyaluronidase en plus de leurs teneurs en polyphénols totaux (Annexes 02, tableaux 03, 04). D'autres études ont évalué le Facteur de Protection Solaire (SPF) des plantes et leur activité anti-radicalaire (Annexes 02, tableaux 01, 02). A partir des résultats de ces études, Des corrélations entre les activités anti-collagénase, anti-élastase, anti-hyaluronidase, l'activité antioxydante et les teneurs en composées phénoliques totaux (tableau 05) ainsi que celle entre le SPF, l'activité anti-radicalaire, les teneurs en composées phénoliques (tableau 06), ont été réalisées par nous-mêmes.

Tableau 05 : Corrélations entre les polyphénols totaux, les activités anti-collagénase, anti-élastase, anti-hyaluronidase et l'activité antioxydante (réalisée par nous-mêmes).

	Corrélation 3		Corrélation 4
	Polyphénols totaux	ABTS 1/IC50	DPPH %
Anti-collagénase	0,61	0,67	0,2
Anti-élastase	0,5	0,53	-0,04
Anti-hyaluronidase	0,51	0,70	0,49

Tableau 06 : Corrélations entre le SPF, l'activité antioxydante, la teneur en flavonoïdes et la teneur phénolique (réalisée par nous-mêmes).

	Corrélation 1		Corrélation 2		
	Flavonoïdes	ABTS 1/IC50	Flavonoïdes	Polyphénols totaux	DPPH 1/IC50
SPF	0,35	0,30	0,31	0,50	0,50

En résumé, ces corrélations mettent en évidence des relations remarquables entre les polyphénols totaux, l'activité antiradicalaire par le test ABTS, et les activités enzymatiques anti-collagénase, anti-élastase, et anti-hyaluronidase. Il existe également une corrélation modérée ($R^2= 0,5$) entre les polyphénols totaux, l'activité antiradicalaire par le test DPPH et le facteur de protection solaire (SPF).

Nos résultats sont cohérents avec ceux de **Stanciauskaite et al. (2022) (tableau 07)** concernant la faible association entre les flavonoïdes et le SPF, mais ils diffèrent par la forte corrélation entre le SPF et les polyphénols totaux ainsi qu'avec l'activité anti-radicalaire mesurée par ABTS et DPPH. Cela est peut-être dû à l'effet des différentes méthodes d'extraction, des solvants utilisés et des facteurs environnementaux.

Tableau 07 : Corrélation entre le SPF, l'activité anti-radicalaire, la teneur en composés phénoliques (**Stanciauskaite et al., 2022**).

	Flavonoïdes	Polyphénols totaux	DPPH 1/IC 50	ABTS 1/IC 50
SPF	0,124	0,845	0,712	0,842

Chapitre III

La plante étudiée

Echinops spinosus

1. Généralités sur la famille des *Astéraceae* :

La famille *Astéraceae* la deuxième plus vaste famille du monde végétal et des plantes à fleurs, derrière les *Orchidaceae* (Jeffrey, 2007). Les *Asteraceae* ont la caractéristique commune d'avoir des fleurs réunies en capitules c'est-à-dire serrées les unes à côté des autres, le pédoncule placés sur l'extrémité d'un rameau ou d'une tige ou entourées d'une structure formée par des bractées florales. Cette structure en forme de coupe ou de collerette est appelé un involucre (figure 14) (Barkely et al., 2006).



Figure 14 : La famille de *Asteraceae*.

Les *Astéracées* connaissent une distribution géographique mondiale. Elles poussent dans presque tous les types d'habitats, à l'exception de l'Antarctique (Funk et al., 2009). Elles s'acclimatent bien aux régions tropicales et subtropicales semi-arides, à la toundra alpine et arctique et aux régions tempérées. Elles sont en revanche, peu présentes dans la forêt tropicale (Guignard, 1994).

La famille des *Astéracées* fournit des espèces très importantes d'un point de vue thérapeutique, ce qui n'est pas surprenant étant donné le nombre de genres qu'elle contient. De nombreuses espèces sont utilisées en médecine traditionnelle et sont associées à un panel

d'activités thérapeutiques aussi large que la diversité de cette famille (Wang et al., 2014 ; Hussain et al., 2013).

2. Le genre *Echinops* :

Le genre *Echinops* appartient à la tribu des Cardueae et se reconnaît à la présence de capitules non fleuris regroupés en têtes sphériques ou ovales du second ordre. Cette caractéristique le rend unique au sein de la tribu (Garnatje et al., 2005).

Ce genre comprend environ 120 à 130 espèces (Mabberley, 2017) réparties en Afrique tropicale et du Nord, dans le bassin méditerranéen et au Moyen-Orient, dans les parties continentales de l'Eurasie tempérée, du centre de l'Asie et s'étend jusqu'au Japon et à la Chine (Meusel et Jäger, 1992).

3. L'espèce *Echinops spinosus* :

3.1 Caractéristique botanique :

3.1.1 Description morphologique :

Echinops spinosus est une plante herbacée (photo 01) vivace atteignant 1 m et plus, avec des tiges dressées brunâtres à rougeâtres, quelques feuilles longues de 10 à 15 cm (photo 02-A), velues, arachnoïdes et avec de très longues épines (Boulos, 1983).

L'inflorescence est souvent un seul globe hémisphérique atteignant 5 cm de diamètre pendant la période de floraison. Il est entouré de nombreuses longues épines. Les petites fleurs hermaphrodites qui composent la tête dense sont tubulaires, passant du vert au blanc et jaunâtre lorsqu'elles sont en pleine floraison (photo 02-B). Les racines sont primaires pivotantes qui s'enfoncent profondément dans le sol, caractérisées par leur finesse, leur texture fibreuse et leur ramification. Elles présentent généralement une couleur allant du blanc au brun, variant en fonction des conditions du sol (photo 02-C). Les fruits sont de petits akènes surmontés d'écailles membraneuses pour faciliter la dispersion (Agyare et al., 2013).



Photo 01 : *Echinops spinosus* (photo prise par nous-même).

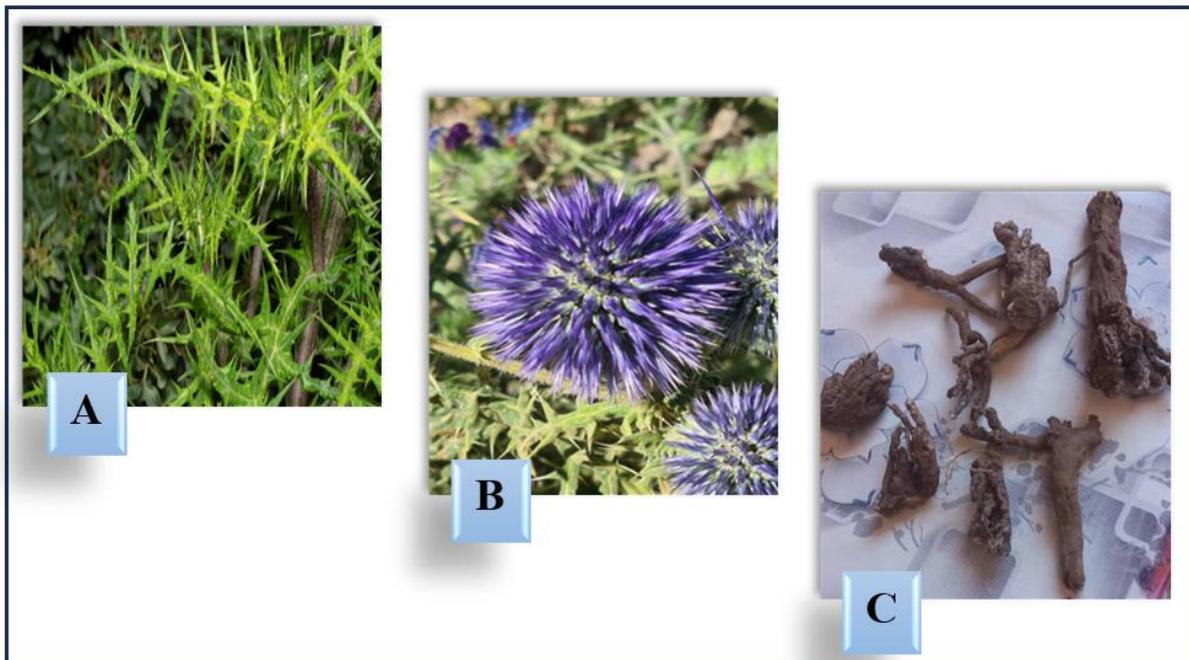


Photo 02 : Fleurs (A), Tiges et feuilles (B) et Racines (C, photo prise par nous-même)
d'*E.spinossus*.

3.1.2 Classification systématique de la plante :

La classification de l'espèce *Echinops spinosus* L est décrite dans le **tableau 08** :

Tableau 08 : Classification botanique « systématique » (Dupond et Guignard., 2012)

Règne	Végétale
Groupe monophylétique	<i>Angiospermes</i>
Classe	<i>Dicotylédones</i>
Ordre	<i>Astérales</i>
Sous-famille	<i>Carduoideae</i>
Famille	<i>Asteraceae</i>
Tribu	<i>Cynareae</i>
Genre	<i>Echinops</i>
Espèce	<i>Echinops spinosus</i>

Synonyme : *Echinops spinosus* L = *Echinops spinosissimus* Turra (Fennane et al., 2007).

3.1.3 Appellations vernaculaires :

- **Nom vulgaire** : Equinops, Chardon, Epines d'ânes, Boule d'azur épineuse (Bellakhder, 1997 ; Fennane et al., 2014).
- **Nom Arabe classique** : Al kounfodi chaik, Chouk al jamal (Armernag, 1936).
- **Nom local algérien et marocain** : Chouk alhamar, Taskra (Baba Aissa, 2000).

3.2 Répartition géographique de la plante :

Echinops spinosus est largement répandue dans la région méditerranéenne, incluant le sud de l'Europe (comme le sud de la France, l'Italie, la Grèce et les Balkans), l'Afrique du Nord (notamment au Maroc, en Algérie, en Tunisie et en Libye) et certaines parties de l'Asie occidentale (comme la Turquie et le Liban) (Bouzabata et al., 2018). Elle préfère les habitats ensoleillés et secs, souvent trouvés dans les prairies rocailleuses et les pentes ensoleillées (Nayira et al., 2019).

3.3 Composition chimique :

Le genre *Echinops* est réputé pour ses alcaloïdes caractérisés au sein de la famille des Astéracées (Hymetes et al., 2005). Malgré des recherches limitées sur la phytochimie

d'*E. spinosus* en Algérie, des études ont indiqué la présence divers métabolites secondaires dans ses parties aériennes et ses racines, incluant des alcaloïdes, des tanins, des flavonoïdes, des quinones, des sucres réducteurs et de l'amidon (**Gheffour et al., 2015**).

Des études phytochimiques plus étendues dans différentes régions d'Afrique du Nord ont permis l'isolement et l'identification de 42 métabolites, incluant des alcaloïdes de la quinoléine (**Halim et al., 2011**), des sesquiterpénoïdes (**Dong et al., 2008**), des flavonoïdes (**Boumaraf et al., 2016**) et des stérols (**Bouattour et al., 2016**).

Quelques structures chimiques des composés isolés d'*E. spinosus* sont représentés dans la **figure 15**. En 2008, l'isolement de deux sesquiterpénoïdes inédits nommés échinopine A et échinopine B a été signalé (**Dong et al., 2008**). Plus tard, en 2016, l'identification de 13 stérols chez *E. spinosus* de la Tunisie a été réalisée, avec le β -sitostérol et le stigmastérol comme composés les plus abondants (**figure 15**) (**Bouattour et al., 2016**). Les parties aériennes d'*E. spinosus* d'Algérie et d'Égypte ont également révélé la présence de flavonoïdes, dont certains sont des dérivés de l'apigénine, comme l'apigénine-7-O- β -D-glucoside (4''-O-trans-p-coumaroyl) isolé récemment (**Boumaraf et al., 2016**).

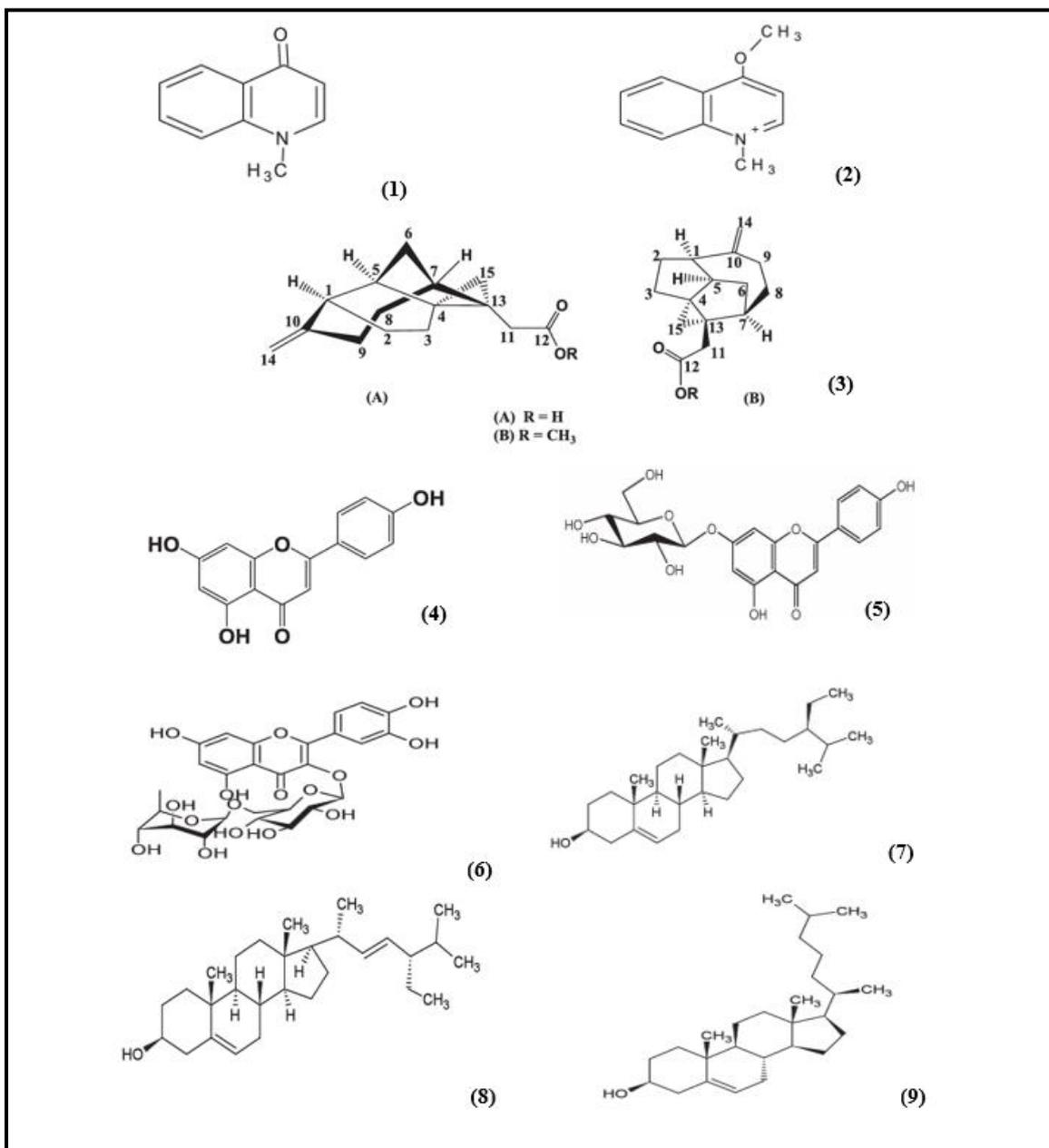


Figure 15 : Quelques structures chimiques des composés isolés d'*Echinops spinosus*.

(1) : Échinopsine, (2) : Échinorine, (3-A) : Échinopine A, (3-B) : Échinopine B,
 (4) : Apigénine, (5) : Apigénine-7-O-β-glucopyranoside, (6) : Rutine, (7) : β-Sitostérol,
 (8) : Stigmastérol, (9) : Cholestérol (Bouzabata et al., 2018).

3.4 Propriétés et utilisation et de la plante :

Echinops spinosus est utilisée en thérapeutique humaine pour traiter les hémorroïdes, les varices, les métrorragies (Bost et al., 1954), ainsi que comme agent diurétique et hypoglycémiant et contre les troubles du foie (Bouzabata et al., 2019). Cette espèce est réputée pour son pouvoir d'améliorer le système circulatoire (Renaud et Colin, 1934).

Ses racines, en décoction, sont utilisées contre les douleurs stomacales, les mauvaises digestions, le manque d'appétit (**Bellakhdar, 1997**), les infections urinaires et sont administrées aux femmes avant l'accouchement pour accélérer la délivrance et après l'accouchement pour expulser le placenta (**Lahssissene et al., 2009**).

En Algérie, l'infusion de cette plante est utilisée comme antidiabétique, contre les infections des voies urinaires, l'inflammation des reins et pour améliorer la circulation sanguine. Elle est également utilisée comme agent hygiénique pour des raisons gynécologiques (**Bouzabata et al., 2018**). Au Maroc, selon **Bellakhdar (1997)**, elle est également recommandée pour soigner l'asthénie et le diabète. De plus, elle est utilisée pour traiter la toux et l'irritation des poumons (**Asadi et al., 2019**). Elle est également considérée comme un médicament hyper-tenseur (**Baba Aissa, 2000**).

D'après **Boukerker et al (2016)**, cette plante médicinale peut être exploitée à des fins industrielles cosmétiques ou pharmaceutiques car elle contient des substances bénéfiques pour la peau et les cheveux. Elle est utilisée contre les affections dermatologiques (**Beudet, 1969**), ainsi que pour traiter les verrues (**Alaoui et Moulay, 2002**), les maladies de la peau, les œdèmes et le lichen plan, une dermatose inflammatoire chronique et récidivante (**El Khomsi et al., 2021**).

L'utilisation traditionnelle de cette plante par la population incité les chercheurs à mener des études scientifiques :

- **Activité anti-inflammatoire** : En **1999**, **Rimbau** et ses collaborateurs ont révélé que les extraits aqueux, chloroformiques et éthanoliques, des racines d'*E. spinosus*, ont une bonne activité anti-inflammatoire.
- **Activité anticancéreuse** : Une étude faite par **Alaoui** et ses collaborateurs, en **2002**, a montré que les extraits aqueux et d'acétate d'éthyle des racines de cette plante ont une activité anticancéreuse intéressante contre le cancer du sein. De plus, une récente étude effectuée au sein du laboratoire de chimie des éléments organiques par **Wenbo Xu** et ses collaborateurs (**2013**) sur la synthèse chimique totale des échinopines A et B, qui sont de nouveaux terpénoïdes isolés à partir des racines d'*E. spinosus* et utilisés contre le cancer du sein.
- **Activités antibactériennes et antifongiques** : L'évaluation des activités antibactériennes et antifongiques de l'extrait d'hexane d'*E. spinosus*, a montré une très

faible activité antibactérienne, et aucune activité antifongique significative n'a été observée (**Bouzabata et al., 2018**).

De plus en Tunisie, **Bouattour et al., (2017)** ont mis en évidence une activité antibactérienne élevée avec des valeurs significatives de concentrations minimales inhibitrices CMI de 125 µg/ml contre *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus* et *Bacillus cereus*. Cependant, il ne présentait aucune activité antifongique.

Également, **Zitouni et al., (2022)** ont montré que l'extrait méthanolique des racines d'*Echinops spinosus* de l'ouest de l'Algérie présente des effets antibactériens contre les bactéries Gram négatives, en particulier *Pseudomonas aeruginosa*.

- **Activité termicide** : L'effet termicide de huit thiophènes isolés d'*E. spinosus* a été évalué sur *Coptotermes formosanus*. Ils ont montré une activité termicide et une mortalité de 100 % a été observée après application de deux parmi eux pendant 9 jours (**Bitew et Hymete, 2019**).
- **Effet néphroprotecteur** : L'extrait méthanolique d'*E. spinosus* (250mg/kg) a montré un effet néphroprotecteur sur la néphrotoxicité induite par le paracétamol acétaminophène (N-acétyl-p-aminophénol (APAP)) chez les rats. *E. spinosus* a amélioré l'intégrité structurelle de la membrane cellulaire et a amélioré les changements histopathologiques ainsi que les perturbations biochimiques (**Hegazy et al., 2018**).
- **Activité anti- hémolytique** : L'étude de **Gheffour et al., (2018)** a démontré que *E. spinosus* possède une activité anti- hémolytique très importante.
- **Activité antioxydante** : Les extraits d'*E. spinosus* (acétate d'éthyl, chloroforme, éthanol et hexane) ont montré des effets antioxydants potentiels en utilisant le test DPPH. L'extrait éthanolique a présenté le meilleur pouvoir inhibiteur de ce radical (**Khedher et al., 2014**). De plus, l'activité antioxydante des extraits de différentes parties d'*E. spinosus* de Tlemcen, a été évaluée par deux méthodes : la réduction du Fer et le piégeage du DPPH. Les résultats ont montré que l'extrait d'acétate d'éthyle des parties aériennes d'*E. spinosus* présentait une capacité de réduction du fer plus élevée et une meilleure activité de piégeage des radicaux libres par rapport aux extraits de racines (**Gheffour et al., 2015**).

Partie
expérimentale

Chapitre I

Matériel et Méthodes

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire des Produits Naturels « LAPRONA » à l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen. Dans cette partie, nous décrivons le matériel et les méthodes utilisées lors des protocoles expérimentaux.

1. Matériel végétal :

Pour cette recherche, le matériel végétal a été acheté auprès d'un herboriste local de la région de Maghnia, dans la wilaya de Tlemcen, en mars 2024. Les racines d'*Echinops spinosus* sont été utilisées dans ce travail. Elles ont été pulvérisées à l'aide d'un mixeur jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, puis conservées à la température ambiante dans des contenants hermétiques, à l'abri de la lumière vive, jusqu'au début de l'expérimentation (**photo 03**).

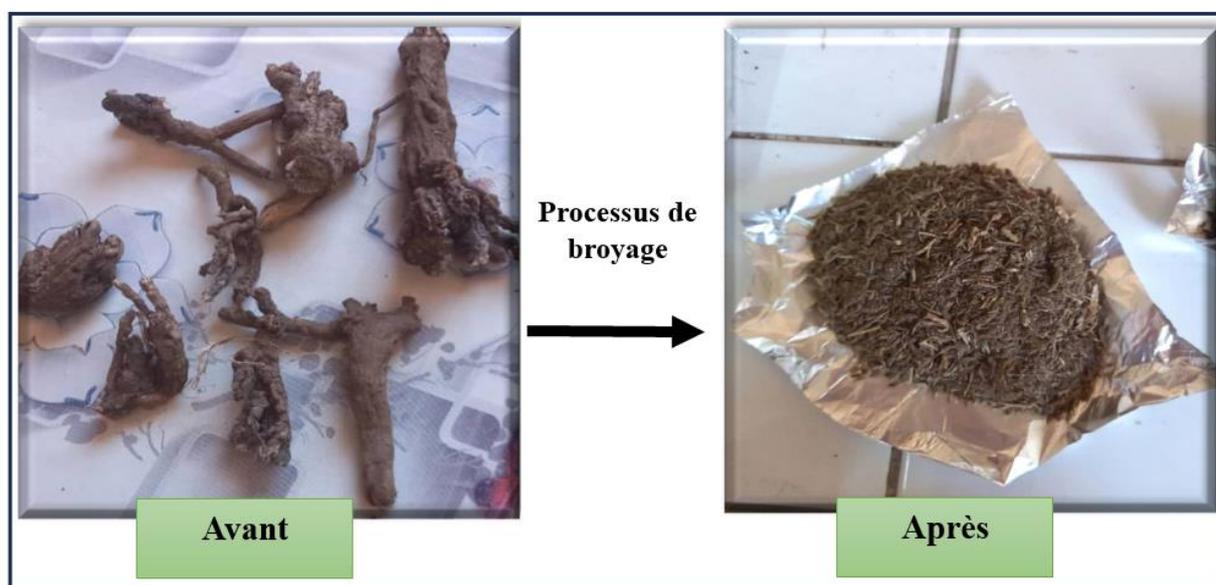


Photo 03 : Les racines d'*Echinops spinosus* avant et après le broyage (**photos prises par nous-mêmes**).

2. Produits chimiques et matériel utilisé :

Les produits chimiques et le matériel utilisés dans notre travail sont les suivants (**Tableau 09**) :

Tableau 09 : Les produits chimiques et le matériel, utilisés.

Les produits chimiques	Le matériel utilisé
<ul style="list-style-type: none"> • Méthanol (CH₃OH) • Ethanol (CH₃CH₂OH) • Acétone (C₃H₆O) • Folin-ciocalteu (1N) • Carbonate de sodium (Na₂CO₃) • Acide gallique (C₇H₆O₅) • Nitrite de sodium (NaNO₂) • Chlorure d'aluminium (AlCl₃) • Hydroxyde de sodium (NaOH) • Vanilline (C₈H₈O₃) • L'acide chlorhydrique (HCL) • Catéchine (C₁₅H₁₄O₆) • DPPH (C₁₈H₁₂N₅O₆) • BHA (C₁₁H₁₆O₂) • BHT (C₁₅H₂₄O) • ABTS (C₁₈H₁₈N₄O₆S₄) • Persulfate de potassium (K₂S₂O₈) • Trolox (C₁₄H₁₈O₄) • Acétate d'éthyle (C₄H₈O₂) • Dichlorométhane (CH₂Cl₂) • Acide formique (CH₂O₂) • DMSO (C₂H₆OS) • Réactif de Mayer • Réactif de Wagner • Magnésium (Mg) • Chlorure ferrique (FeCl₃) • Chloroforme (CHCl₃) • Acide sulfurique (H₂SO₄) • Acide acétique (CH₃COOH) 	<ul style="list-style-type: none"> • Spectrophotomètre • Agitateur magnétique • Évaporateur rotatif • Balance de précision • Micro-pipettes • Étuve • Cuves pour spectrophotomètre • Verrerie de laboratoire (tubes à essai, entonnoir, béchers, erlenmeyers, tube à hémolyse, ballons col rodé...) • Lampe UV • Cuve chromatographique • Spatule de laboratoire • Plaque CCM

3. Préparation des extraits par macération à froid :

L'extraction conventionnelle par solvant est la méthode la plus utilisée pour l'extraction des composés phénoliques. Parmi ce type d'extraction, il y a la macération qu'on a opté dans ce travail.

L'utilisation de méthanol et d'acétone comme solvants d'extraction a été privilégiée pour extraire efficacement les substances phénoliques d'*Echinops spinosus*, en raison de leur polarité et de leur capacité à solubiliser une large gamme de composés phénoliques (Mahmoudi et al., 2013). Surtout l'acétone, connue pour son efficacité à extraire les tanins condensés (Makkar et Becker, 1993). L'addition d'eau aux solvants polaires améliore ce processus et augmente le rendement d'extraction (Trabelsi et al., 2010). Ces solvants, largement utilisés dans la littérature scientifique, facilitent la comparaison des résultats.

Concernant la méthode d'extraction, la technique de macération a été choisie pour sa simplicité, son efficacité et sa capacité à extraire les composés à partir de matériaux végétaux solides (Mahmoudi et al, 2013). Son utilisation réussie dans l'extraction de composés phénoliques est déjà documentée dans les travaux antérieurs, avec un taux d'utilisation d'environ 8 % par les guérisseurs traditionnels (figure 16) (Belhouala et Benarba, 2021).

Les racines de la plante ont été ciblées en raison de leur forte concentration en substances phénoliques (Ben salah et al., 2021). Selon les études antérieures, leur taux de d'utilisation par les guérisseurs traditionnels est de 6 % (figure 16) (Belhouala et Benarba, 2021).

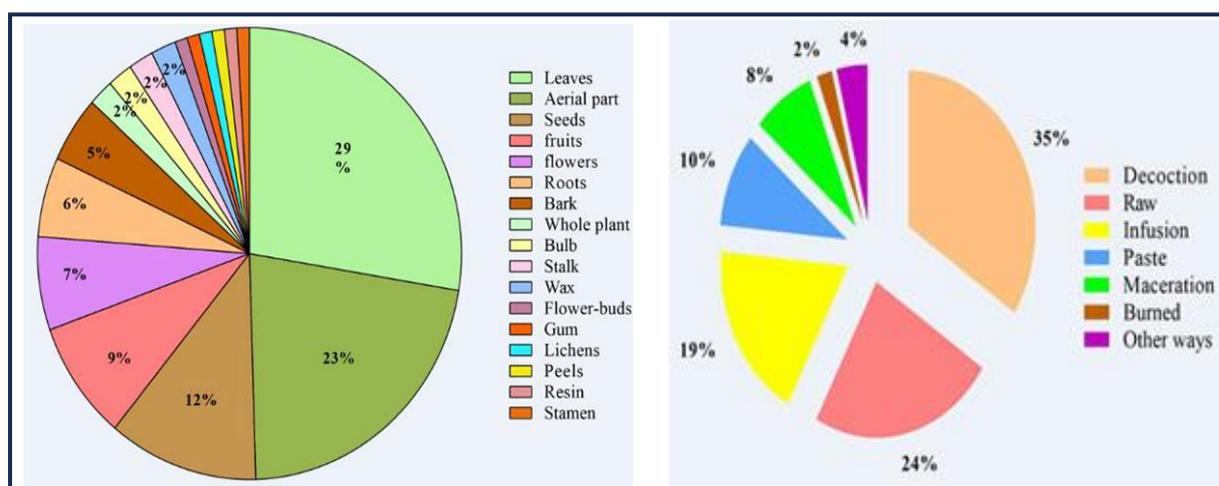


Figure 16 : Modes de préparation et parties de plantes utilisées par les guérisseurs traditionnels (Belhouala et Benarba, 2021).

En combinant ces choix méthodologiques, l'objectif est d'obtenir une extraction efficace et représentative des substances phénoliques présentes dans la plante médicinale étudiée, facilitant ainsi l'analyse de ses propriétés antioxydantes.

3.1 Principe de la macération :

La macération consiste à laisser séjourner un solide dans un liquide et on laisse reposer pendant une période pour extraire les constituants solubles dans ce liquide (**figure 17**). Quand il s'agit d'une macération à froid, on laisse reposer le mélange au réfrigérateur (**Benabdallah, 2016**).

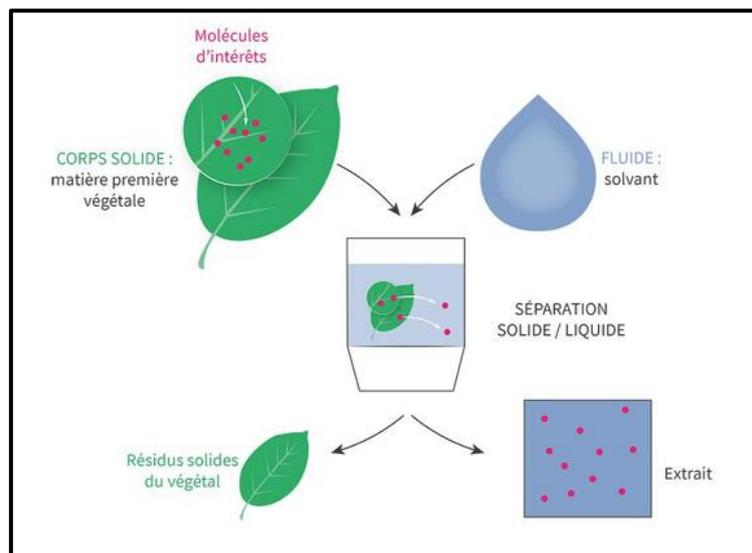


Figure 17 : Principe de l'extraction par macération.

Le poids de la matière première, la sélection de solvants, la température et le temps d'extraction sont des éléments qui affectent l'efficacité de cette méthode (**Patel et al., 2019**).

3.2 Mode opératoire :

Par la méthode de macération, deux extraits ont été préparés en utilisant les mêmes solvants selon les protocoles suivants (**figure 18**) :

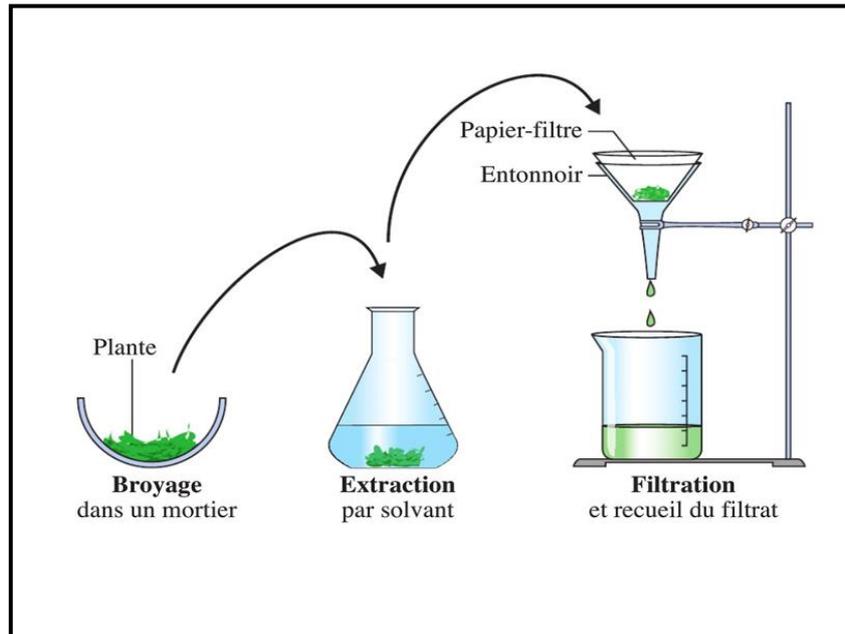


Figure 18 : le Protocole d'extraction par macération.

3.2.1 Extraction :

a. Préparation de l'extrait 1 :

- Peser 20 g de la matière végétale.
- Mettre 20 g de matière végétale dans un mélange de solvants méthanol/ acétone/ eau (70/20/10) d'un volume total de 200 ml (**photo 04**).



Photo 04 : Les deux extraits au début de la macération (**photos prises par nous-mêmes**).

- Agiter de temps en temps
- Laisser macérer pendant 24 h dans le réfrigérateur (**Photo 05**), ensuite filtrer à l'aide d'un papier filtre (**photo 06**).



Photo 05 : Les deux extraits après la macération (photos prises par nous-mêmes).



Photo 06 : Filtration (photo prise par nous-mêmes).

- Récupérer le filtrat dans un flacon. Cet extrait sera désigné par la suite sous le nom T 24h (**Photo 07**).



Photo 07 : Filtrat de T 24 h (photo prise par nous-mêmes).

b. Préparation de l'extrait 2 :

- Peser 20 g de la matière végétale.
- Mettre 20 g de matière végétale dans un mélange de solvants méthanol/ acétone/ eau (70/20/10) d'un volume total de 200 ml (**photo 04**).
- Agiter de temps en temps.
- Laisser macérer pendant 24 h dans le réfrigérateur (**Photo 05**), ensuite filtrer à l'aide d'un papier filtre.
- Récupérer le filtrat (1) dans un flacon.
- Conserver les résidus de matière végétale et les ajouter à nouveau à 200ml d'un mélange de solvants (méthanol/acétone/eau) dans les mêmes proportions (70/20/10) pour obtenir un deuxième extrait.
- Laisser macérer pendant 24 h dans le réfrigérateur, ensuite filtrer à l'aide d'un papier filtre.
- Récupérer le filtrat (2).
- Mélanger les deux filtrats (1) et (2) dans un flacon. Cet extrait sera désigné par la suite sous le nom T 48h (**Photo 08**)



Photo 08 : Filtrat de T 48 h (photo prise par nous-mêmes).

3.2.2 Evaporation :

Les deux solutions obtenues ont été évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif, ou rotavapor (**photo 09-A**) qui permet d'éliminer le solvant sous vide. Le protocole d'évaporation est le suivant :

- Peser le ballon d'évaporation vide pour l'utiliser dans le calcul du rendement d'extraction.
- Placer la solution dans le ballon d'évaporation.
- Procéder à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant (température 45°C).
- Retirer le ballon du rotavapor et attendre qu'il refroidisse.
- Peser le ballon afin de calculer le rendement d'extraction.
- Récupérer les extraits secs T24 h (**photo 09-B**) et T48 h par solubilisation dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).



Photo 09 : A : Évaporateur rotatif, B : Extrait sec de T24 h obtenue après évaporation du solvant (photos prises par nous-mêmes).

3.2.3 Calcul du rendement :

Le rendement d'extraction correspond au pourcentage de l'extrait dissout dans un solvant organique et/ou aqueux utilisé pour l'extraction (Abe et al., 2010). Il est défini comme étant le rapport entre la masse de l'extrait sec obtenue après évaporation du solvant et la masse de la poudre végétale utilisée. Ce rendement est calculé par l'équation suivant :

$$\text{Rdt (\%)} = (P_1 - P_2 / P_3) \times 100$$

- $R \%$: Rendement en extraits exprimés en pourcentage (%).
- P_1 : Poids en gramme du ballon après évaporation.
- P_2 : Poids en gramme du ballon avant évaporation (ballon vide).
- P_3 : Poids en gramme de la matière végétale sèche de départ.

4. Etude phytochimique :

4.1 Tests phytochimiques :

Afin de mettre en évidence la présence ou l'absence de certains métabolites secondaires, un criblage phytochimique est réalisé dans les deux extraits préparés. Les tests réalisés sont

basés sur des réactions de précipitation ou de coloration, en utilisant des réactifs spécifiques à chaque famille de composés (**Boukeria et., 2020**).

Dans notre étude nous avons utilisé les techniques standards décrites par (**Harborne, 1998 ; Bruneton, 1999**) :

- **Alcaloïdes** : Dans deux tubes à essai, introduire 0,5 ml de l'extrait. Acidifier le milieu par quelques gouttes de HCL à 1%, puis ajouter 0,5 ml du réactif de Mayer dans le premier tube de 0,5 ml de réactif de Wagner dans le deuxième tube. La formation d'un précipité blanc ou brun, respectivement révèle la présence des alcaloïdes.
- **Flavonoïdes** : Dans un tube à essai, introduire 1 ml d'extrait à tester. 1 ml d'HCL concentré et quelques copeaux de magnésium sont ajoutés. La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la couleur rouge ou orange.
- **Tanins** : Dans un tube à essai, introduire 1 ml de l'extrait à analyser et ajouter 0,25 ml d'une solution aqueuse de FeCl₃ 1%. Incuber pendant 15 min à une température ambiante. La présence des tanins est indiquée par une coloration verdâtre ou bleu-noirâtre.
- **Terpénoïdes - Test de Slakowski** : 1 ml de l'extrait est ajouté à 0,4 ml de chloroforme et 0,6 ml d'acide sulfurique concentré. La formation d'un anneau marron - rouge à l'interphase indique la présence des terpénoïdes.
- **Saponosides** : 10 ml de l'extrait est agité pendant 15 secondes puis laissé au repos pendant 15 min. Une hauteur de mousse persistante, supérieur à 1 cm indique la présence des saponosides.
- **Glycosides cardiaques** : 1 ml d'acide acétique a été ajouté à 3 ml d'extrait. L'acide H₂SO₄ a été introduit au fond du tube. Un anneau brun rougeâtre ou brun violet à l'interface des deux liquides indique la présence de glycosides cardiaques.

4.2 Chromatographie sur couche mince (CCM) :

4.2.1 Principe :

La chromatographie est une méthode physicochimique qui repose sur des phénomènes d'adsorption. Elle est très utilisée en biologie notamment dans la séparation et la mise en évidence des constituants d'un mélange. Le principe de cette méthode est basé sur la répartition sélective des constituants à séparer entre deux phases, la phase mobile et la phase stationnaire (**figure 19**). La séparation des constituants est en fonction (**Bassole et al., 2001**) :

- De la nature de la phase mobile.
- De la nature de la phase stationnaire.
- Des propriétés physico-chimiques des constituants à séparer.

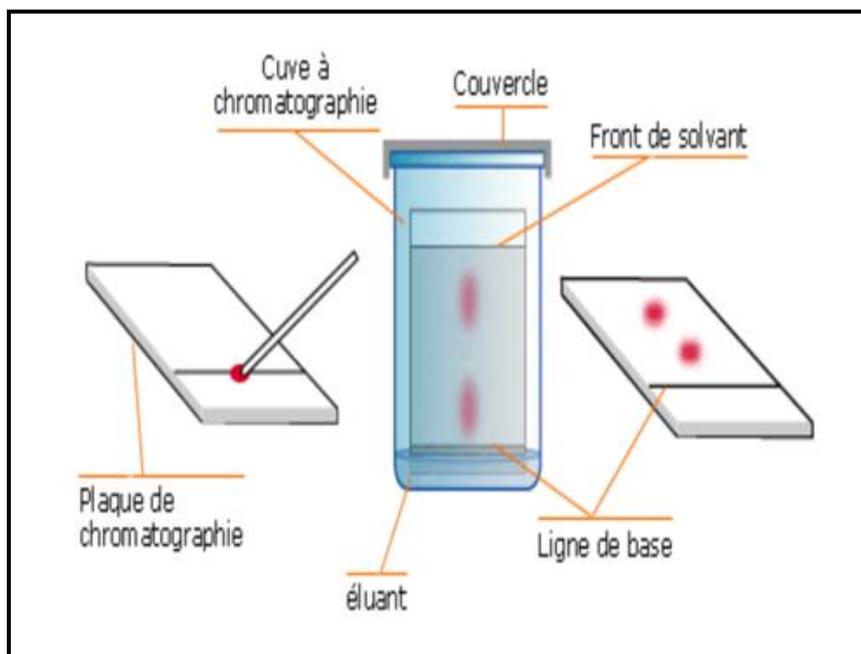


Figure 19 : Montage d'une chromatographie sur couche mince.

Pour la mise en œuvre de la CCM, nous avons utilisé des plaques de gel de silice à dos d'aluminium de 10 mm x 10 mm. Les plaques ont été repérées de 10 mm au-dessus du bas de la plaque (ligne de dépôt) et développée à pas plus de 10 mm du haut (le front).

Le développement a été réalisé dans une cuve chromatographique qui est un récipient en verre fermé par un couvercle maintenu étanche. La plaque est déposée verticalement dans un volume minimal du système de solvant (**Photo 10**) (**Fair et Kormos, 2008**).

Le système de solvants choisi combine les deux systèmes de **Males et al. (2001)** et **Snyder (1978)** avec quelques modifications :

- **Système :** Méthanol/ Dichlorométhane/ Acétate d'éthyle/ Acide formique/ Eau distillée : 3/6.5/5/1/2 (v/v/v/v/v)

Pour une bonne élution, la cuve contenant le solvant d'élution doit être saturée. Les échantillons sont déposés sous forme de points sur l'adsorbant, à partir de tubes capillaires enflammés et tirés permettant une meilleure précision des taches et l'élimination de l'élargissement des taches pendant l'application de l'échantillon.



Photo 10 : Processus de développement des plaques CCM dans la cuve chromatographique
(photo prise par nous-mêmes).

Une fois le développement du chromatogramme effectué, la plaque est séchée à température ambiante puis examinée à l'œil nu puis à l'UV (longueurs d'ondes $\lambda = 254$ nm et 365 nm).

La détection s'est également faite à l'aide d'un révélateur chimique caractéristique d'une classe de composés phénoliques. Il s'agit de : FeCl_3 à 1 % (v/v) pour les tanins (**Merck E., 1980**).

On détermine alors, pour chaque constituant, le rapport frontal (R_f) :

$$R_f = d / D$$

- d : Distance entre l'origine (le dépôt) et la tache du produit.
- D : Distance entre l'origine (le dépôt) et le front du solvant.

4.3 Quantification de quelques classes phénoliques dans les extraits :

4.3.1 Polyphénols totaux :

Le dosage des polyphénols est réalisé selon la méthode décrite par **Vermeris et al. (2006)**.

a. Principe :

Le réactif utilisé, le « Folin-Ciocalteu », est un mélange de complexes d'acide phosphotungstique (H₃PW₁₂O₄₀) et d'acide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀) de couleur jaune. Le principe de la méthode est basé sur l'oxydation des composés phénoliques par ce réactif. Cette oxydation entraîne la formation d'un nouveau complexe molybdène-tungstène de couleur bleu qui absorbe à 750 nm. Ce dosage est effectué par la comparaison de la D.O observée à celle obtenue par un étalon d'acide gallique de concentration connue (**Boizot et al., 2006**).

b. Mode opératoire :

Une prise de 100 µl de l'extrait est mélangée avec 2 ml d'une solution de carbonate de sodium à 2% fraîchement préparée, le tout est agité par un vortex. Après 5 min, 100 µl du réactif de Folin-Ciocalteu (1N) sont ajoutés au mélange, le tout est laissé pendant 30 min à la température ambiante et la lecture est effectuée contre un blanc à l'aide d'un spectrophotomètre à 750 nm. Une gamme étalon à base de l'acide gallique est également préparée à des concentrations allant de 0 à 500 µg/ml. Les teneurs en polyphénols totaux des extraits sont calculées en µg/ml à partir de l'équation de la régression linéaire. Elles sont ensuite exprimées en microgrammes par milligrammes d'extrait sec (µg/mg E) et en milligramme équivalent acide gallique par gramme de la matière végétale sèche (mg EAG/g MS).

4.3.2 Flavonoïdes totaux :

La quantification des flavonoïdes est faite selon une méthode colorimétrique décrite par **Dewanto et al. (2002)**.

a. Principe :

Le principe de la méthode est basé sur l'oxydation des flavonoïdes par deux réactifs incolores, le nitrite de sodium (NaNO₂) et le chlorure d'aluminium (AlCl₃). Elle entraîne la formation d'un complexe brunâtre qui absorbe à 510 nm. La comparaison de la D.O observée à celle obtenue par un étalon de catéchine de concentration connue permet d'évaluer la teneur totale en flavonoïdes.

b. Mode opératoire :

Une prise de 250 µl d'extrait diluée est additionnée de 75 µl d'une solution de NaNO₂ à 5%. Après 6 mn d'incubation à température ambiante, 150 µl d'une solution fraîchement préparée de chlorure d'aluminium (AlCl₃, 10%) sont ajoutés au mélange. Après 5 mn de repos à température ambiante, 500 µl de soude (NaOH, 1M) sont apportés au mélange, et le volume

final est porté à 2.5 ml avec de l'eau distillée. L'absorbance de cette préparation est mesurée contre un blanc à 510 nm. Une gamme étalon à base de catéchine est également préparée à des concentrations allant de 0 à 500 µg/ml. Les teneurs en flavonoïdes des extraits sont calculées en µg/ml à partir de l'équation de la régression linéaire. Elles sont ensuite exprimées en microgrammes par milligrammes d'extrait sec (µg/mg E) et en milligramme équivalent catéchine par gramme de la matière sèche (mg EC/g MS).

4.3.3 Tanins condensés :

La quantité de tanins condensés a été estimée selon la méthode décrite par **Sun et al. (1998)**.

a. Principe :

En présence d'acide sulfurique, les tanins condensés se dépolymérisent et, par réaction avec la vanilline, se transforment en anthocyanidols de couleur rouge, mesurables par spectrophotométrie à 500 nm

b. Mode opératoire :

Une prise de 50 µl d'extrait est ajoutée à 1.5 ml de vanilline à 4% et 750 µl d'HCL concentré. Après homogénéisation, le mélange est mis en incubation à température ambiante pendant 15 mn. L'absorbance est mesurée contre un blanc à 500 nm. Les teneurs en tanins condensés, déterminées en se référant à une gamme étalon de catéchine (0 à 500 µg/ml), sont calculées en µg/ml à partir de l'équation de la régression linéaire. Elles sont ensuite exprimées en microgrammes par milligrammes d'extrait sec (µg/mg E) et en milligramme équivalent catéchine par gramme de la matière sèche (mg EC/ gMS).

5. Estimation de l'activité antioxydant, *in vitro* :

Les méthodes de piégeage du radical ABTS et DPPH sont choisies pour cette étude car elles sont relativement peu coûteuses, et fournissent des données rapides et reproductibles. De plus, elles sont largement utilisées, ce qui permet aux chercheurs de comparer leurs résultats avec ceux d'autres études similaires (**Igor et al., 2020**). La **figure 20** illustre clairement la popularité et l'ampleur de l'utilisation de ces deux méthodes.

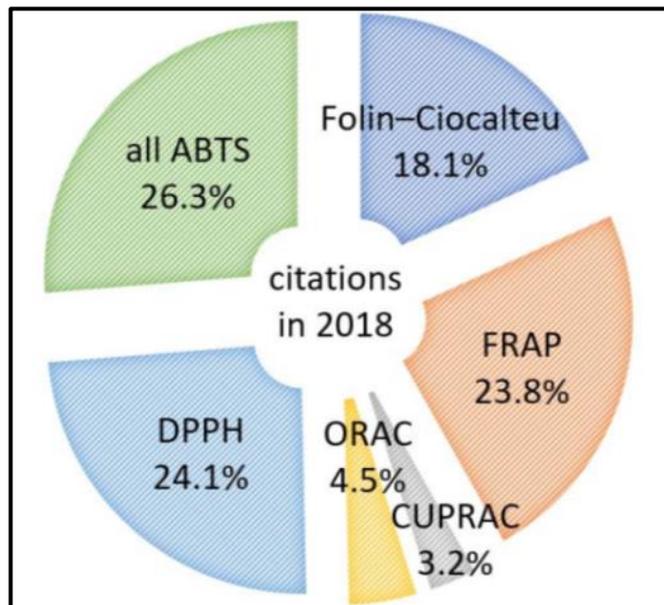


Figure 20 : Fréquences d'utilisation des méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante (Igor et al., 2020).

5.1 Piégeage du radical DPPH° :

Le protocole expérimental suivi est celui de **Atoui et al. (2005)**.

5.1.1 Principe :

Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazil (DPPH). Ce dernier est réduit en acceptant un atome d'hydrogène. Le DPPH est un radical stable et il présente en solution une absorption caractéristique à 517 nm qui lui confèrent une coloration violette. Cette couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH est réduit par un capteur de radicaux libres (**Brand-William et al., 1995**).

5.1.2 Mode opératoire :

À différentes concentrations, 50 µl de chaque extrait, sont ajoutés à 1950 µl d'une solution méthanolique de DPPH° à 6.34×10^{-5} M (0.0025 g dans 100 ml méthanol). Pour chaque concentration un blanc est préparé. En ce qui concerne le contrôle négatif, ce dernier est préparé, en parallèle, en mélangeant 50 µl du méthanol avec 1950 µl d'une solution méthanolique de DPPH° à la même concentration utilisée.

Après incubation à l'obscurité pendant 30 min et à la température ambiante, la réduction du DPPH° s'accompagne par le passage de la couleur violette à la couleur jaune de la solution. La

lecture des absorbances est effectuée à 515 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Les témoins positifs utilisés sont le butylhydroxytoluène (BHT) et le Butylhydroxy Anisole (BHA). Les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition, calculés suite à la diminution de l'intensité de la coloration du mélange, selon la formule :

$$PI = \frac{(DO \text{ contrôle} - DO \text{ extrait})}{DO \text{ contrôle}} \times 100$$

- *PI* : pourcentage d'inhibition.
- *DO contrôle* : absorbance du témoin négatif.
- *DO extrait* : absorbance de l'extrait.

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

5.2 Piégeage du radical $ABTS^{\circ+}$:

La mesure de la capacité des extraits d'*E. spinosus* à réduire $ABTS^{\circ+}$ (2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) de couleur bleu-vert, a été effectuée selon la méthode de **Re et al. (1999)**.

5.2.1 Principe :

L'activité antiradicalaire contre le radical $ABTS^{\circ+}$ est basée sur la réduction de la solution du cation $ABTS^{\circ+}$ radical libre de couleur bleue en solution contenant l' $ABTS$ non-radicalaire (réduite) sans couleur.

5.2.2 Mode opératoire :

Le radical $ABTS^{\circ+}$ est produit par réaction entre l' $ABTS$ et une solution à 4.9 mM de persulfate de potassium. Ce mélange est agité pendant 16 h à l'obscurité puis dilué par l'éthanol jusqu'à obtenir une absorbance à 734 nm de 0.700 ± 0.02 . Une prise (900 μ l) de cette solution d' $ABTS^{\circ+}$ est ensuite mélangée avec 100 μ l d'extrait à différentes concentrations. Après 6 mn d'incubation à température ambiante, l'absorbance du mélange est mesurée à 734 nm contre un blanc. Les résultats permettent de calculer et d'exprimer cette activité antiradicalaire en pourcentage d'inhibition et en CI^{50} comme décrit précédemment pour le DPPH $^{\circ}$. Les valeurs de CI^{50} sont comparées avec celles des standards de référence : le BHT et le TROLOX (acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl-chroman-2-carboxylique).

6. Détermination du facteur de protection solaire (FPS) par la méthode spectrophotométrique :

L'activité photoprotectrice des extraits a été évaluée en calculant le FPS (SPF, en anglais) à partir des absorbances mesurées à des longueurs d'onde comprises entre 290-320 nm, à 5nm d'intervalle par un spectrophotomètre UV-Visible. Les échantillons ont été dilués à 0.05 et 0.1 mg/ml dans éthanol. Le SPF est calculé en utilisant l'équation de **Mansur et al., (1986)** suivante :

$$SPF = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda)$$

Où :

- *CF* : le facteur de correction (10).
- *EE(λ)* : le pouvoir d'absorption érythémale à la longueur d'onde λ.
- *I(λ)* : l'intensité du rayonnement solaire à la longueur d'onde λ.
- *Abs(λ)* : est l'absorbance à la longueur d'onde λ.

Les valeurs de *EE(λ) × I(λ)* sont des constantes déterminées par **Sayre et al. (1979)**. Elles sont présentées dans le **tableau** suivant :

Tableau 10 : Valeurs *EE(λ)* et *I(λ)* utilisées pour le calcul du SPF.

Wavelength (λ, nm)	EE (λ) x I (λ) (normalisé)
290	0.0150
295	0.0817
300	0.2874
305	0.3278
310	0.1864
315	0.0839
320	0.018

7. Analyses statistiques :

Les teneurs en composés phénoliques ont été calculées à partir des équations linéaires des courbes d'étalonnage tracées sur EXCEL (2016). Les valeurs des concentrations *CI*₅₀ (Piégeage des radicaux DPPH et ABTS) ont été calculées à partir des équations logarithmiques et linéaires des courbes tracées sur EXCEL (2016).

Les valeurs indiquées dans les tableaux sont des moyennes \pm écarts-types des trois mesures parallèles en utilisant EXCEL (2016).

Chapitre 2
Résultats et discussion

1. Rendements en extraits :

Les aspects, les couleurs et les rendements des extraits de racines d'*Echinops spinosus*, préparés par macération dans un mélange méthanol/acétone/eau distillée (70/20/30, v/v/v), sont présentés dans le **tableau 11**. Il s'agit d'un extrait de 24h (T 24h) et d'un extrait de 48h en renouvelant les solvants d'extraction à mi-temps (T 48h). L'abréviation "T" provient du nom vernaculaire algérien " Taskra ".

Tableau 11 : Rendements, aspects et couleurs des extraits

Extraits	Durée de macération	Renouvellement du solvant	Couleurs	Aspects	Récupération dans le DMSO	Rendements (%)
T 24h	24 heures	Non	Brun	Légèrement huileux et difficile à gratter	Directement	2
T 48h	48 heures	Oui, à mi-temps	Brun			10

Les résultats obtenus montrent une nette différence de rendement entre les deux extraits préparés. L'extrait de 24 heures a un rendement cinq fois inférieur à celui de 48 heures. Cette augmentation significative du rendement pourrait être attribuée au renouvellement des solvants d'extraction, qui peuvent se saturer après un certain temps. De plus, cela peut s'expliquer par le besoin de temps supplémentaire pour extraire efficacement certains composés chimiques présents dans les racines d'*E. spinosus*.

Comparé à une étude antérieure (**Benrahou et al., 2022**) utilisant un extrait éthanolique de racines d'*E. spinosus*, macéré pendant 48 heures sans renouvellement de solvant et donnant un rendement de 8,1 %, notre méthode de macération pendant 48 heures avec renouvellement de solvants a donné un rendement de 10 %. Cette approche a montré une amélioration significative de l'efficacité d'extraction. L'usage d'un mélange de solvants spécifique semble avoir augmenté le rendement, probablement en raison de l'action de l'eau facilitant la rupture des cellules végétales (**Mussatto et al., 2011 ; Chaouche, 2014**).

Dans un autre travail précédent (**Boudersa et Bendali, 2022**), les rendements en extraits aqueux des racines d'*E. spinosus* étaient de 6,62 % pour une infusion suivie d'une macération pendant 24 heures et de 9,1 % pour une décoction de 25 minutes suivie d'une macération

pendant 24 heures. Comparés aux rendements obtenus dans notre étude, où la macération pendant 24 heures a donné un rendement de seulement 2 %, il est révélateur que la chaleur augmente le rendement d'extraction pour une même durée d'extraction.

Cette observation a déjà été apportée par plusieurs travaux précédents, démontrant que l'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité et de la tension de surface du solvant, l'ensemble favorisant la pénétration du solvant dans la matrice et améliorant ainsi les rendements d'extraction (Gourguillon et al., 2016 ; Lehout et Laib, 2015).

2. Etude phytochimiques :

2.1 Tests phytochimiques :

Les résultats des tests phytochimiques effectués sur les deux extraits des racines d'*E. spinosus* sont reportés dans le **tableau 12**.

Tableau 12 : Résultats de tests phytochimiques des extraits de racines d '*E. spinosus*.

Métabolites	T 24h	Changement observé	T 48h	Changement observé
Alcaloïdes	++ (Mayer)	Léger trouble Précipité blanc jaunâtre	+++ (Mayer)	Précipité blanc
	+ (Wagner)	Jaune	++ (Wagner)	Trouble marron
Flavonoïdes	+	Blanc jaunâtre Jaune	++	Jaune
Tanins	+	Vert jaune	++	Vert claire
Terpenoïdes	++	Anneau Brun	+++	Anneau Brun
Saponines	-	/	-	/
Glycosides cardiotoniques	+	Jaune claire	++	Anneau Marron

T 24h : extrait obtenu par macération de 24h ; *T 48h* : extrait obtenu par macération de 48 heures avec renouvellement de solvants à mi-temps. Réaction fortement positive : +++ ; Réaction moyennement positive : ++ ; Réaction faiblement positive : + ; Réaction négative : -

Nous constatons que les extraits des racines d'*E. spinosus* contiennent des alcaloïdes, des tanins, des flavonoïdes, des terpénoïdes et des glycosides cardiaques avec des intensités variables

(photo 11, 12, 13), bien que cette plante ne présente pas des saponosides (photo 14). L'extrait de 24h a révélé moins des teneurs dans tous les tests effectués.

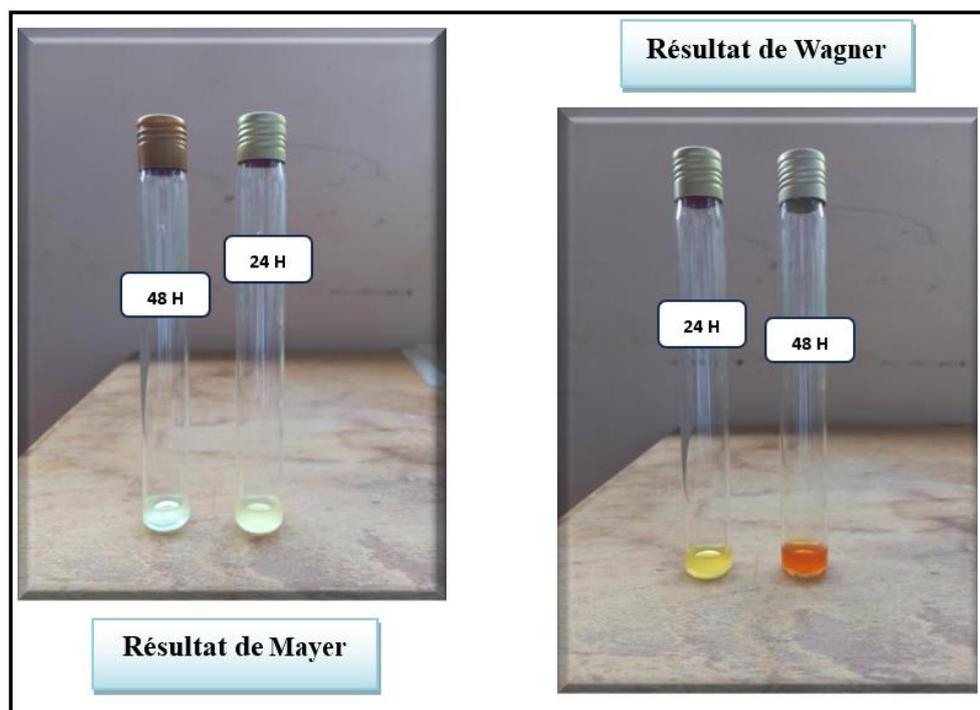


Photo 11 : Test des alcaloïdes dans les extraits d'*E. spinosus* résultats des tests.

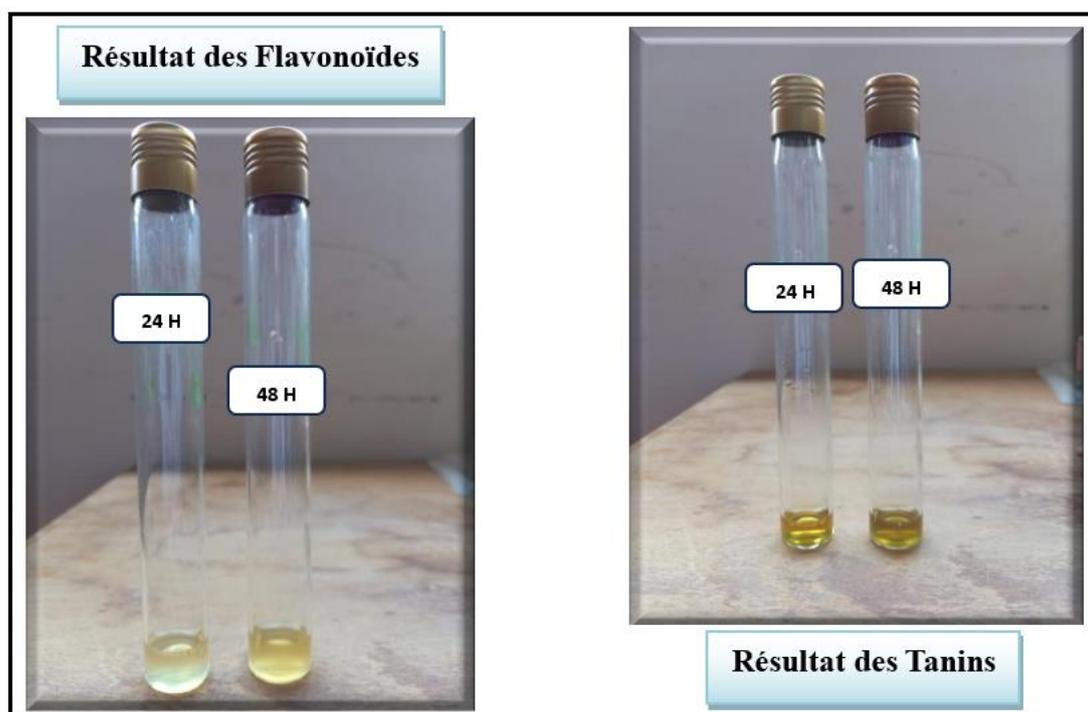


Photo 12 : Test des flavonoïdes et des tanins dans les extraits d'*E. spinosus*.

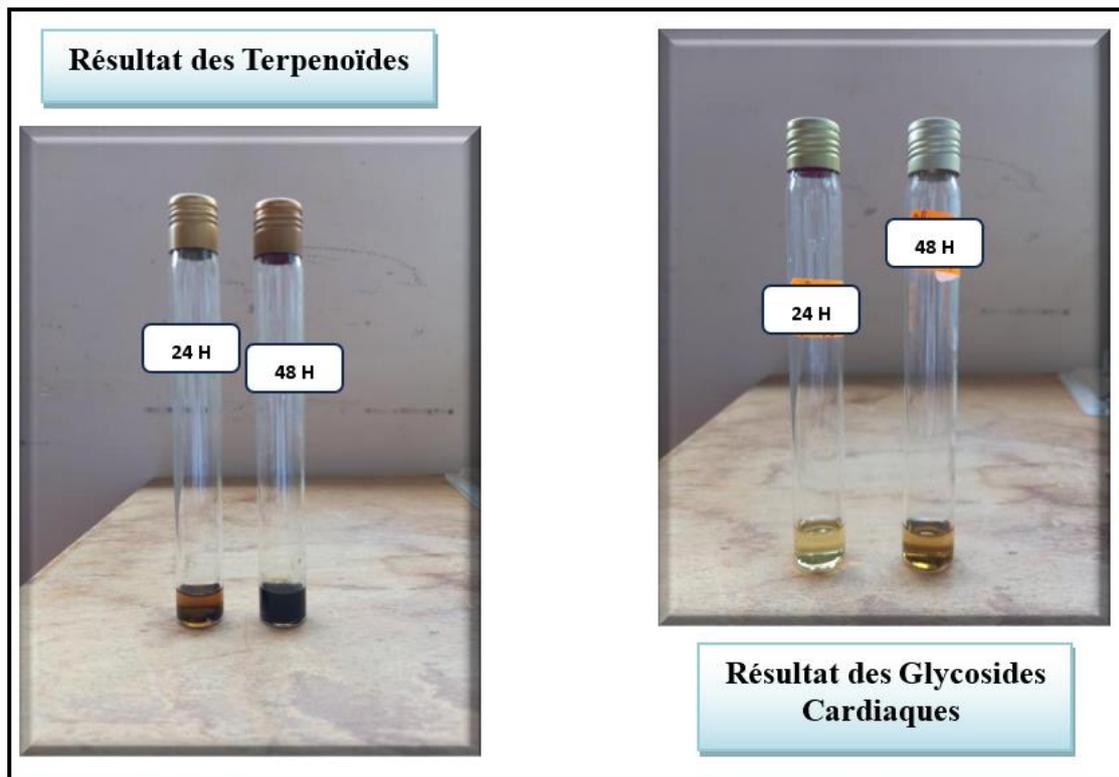


Photo 13 : Test des terpénoïdes et des glycosides Cardiaques dans les extraits d'*E. spinosus*.

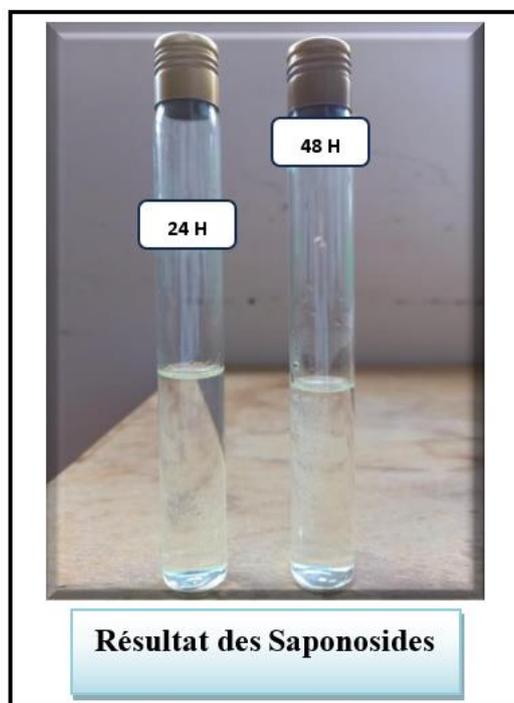


Photo 14 : Test des saponosides dans les extraits d'*E. spinosus*.

Nos résultats sont en accord avec le criblage phytochimique d'un travail précédent mené par **Gheffour et al. (2015)**, qui a révélé la présence des alcaloïdes, des flavonoïdes et des tanins, ainsi qu'une absence totale des saponines dans d'*E. spinosus*. De plus, nos résultats viennent confirmer l'abondance en terpénoïdes dans cette espèce, comme l'ont également souligné les recherches de **Abd ElMoaty (2016)**.

2.2 Chromatographie sur couche mince (CCM) :

La CCM est choisie pour sa simplicité et sa capacité à séparer les molécules bioactives potentielles présentes dans les extraits de plantes.

Pour ce faire, des plaques CCM ont été développées en utilisant un système d'éluant qui est le : Méthanol/ Dichlorométhane/ Acétate d'éthyle/ Acide formique/ Eau distillée (3/6.5/5/1/2 ; v/v/v/v/v).

Les observations ont été réalisées sous une lampe UV à des longueurs d'onde de 254 et 365 nm, avec l'enregistrement des valeurs Rf. La détection s'est également faite à l'aide d'un révélateur chimique caractéristique de quelques classes de composés phénoliques (le FeCl₃ à 1% (v/v) pour les tanins). Les données sont mentionnées dans le **tableau 13**.

Tableau 13 : Résultats de l'analyse qualitative des extraits des racines d'*Echinops spinosus* par CCM.

Extrait	Couleur VIS	Couleur UV 365	Couleur UV 254	FeCl ₃	Rf
Extrait T 24h	Traînée marron clair	Traînée bleue	Marron clair		/
		Vert jaune	Marron clair	Gris	0,26
		Mauve	Marron clair	Bleu	0,30
	–	Vert jaune	Marron clair		0,34
	–	Traînée mauve	Vert	Bleu clair	/
	–	Mauve claire	Mauve		0,82
	Marron foncé	Jaune fluorescent	Marron orangé		0,85
	–	Violet	Vert		0,89
	–	Vert claire	Violet		0,96
Extrait T 48h	Traînée marron clair	Traînée bleue	Marron foncé		/
		Vert jaune	Marron clair	Gris foncé	0,26
		Mauve	Marron clair	Bleu	0,30
	–	Vert jaune	Marron clair		0,34
		Traînée mauve	Vert	Bleu clair	/
	–	Mauve claire	Mauve		0,82
	Marron foncé	Jaune fluorescent	Marron orangé		0,85
	–	Violet	Vert		0,89
	–	Vert claire	Violet		0,96

Les résultats montrent la présence de sept composés communs dans les deux extraits, avec des propriétés de mobilité et de réactivité différentes. À l'œil nu, les plaques ne révèlent que deux tâches de couleur marron foncé, qui deviennent jaune fluorescent sous UV à 365 nm (photo 15). Les réactions avec le FeCl₃, pour 3 spots, suggèrent la présence de tanins dans cette plante (Wagner et Bladt, 1996 ; Lagnika, 2005).

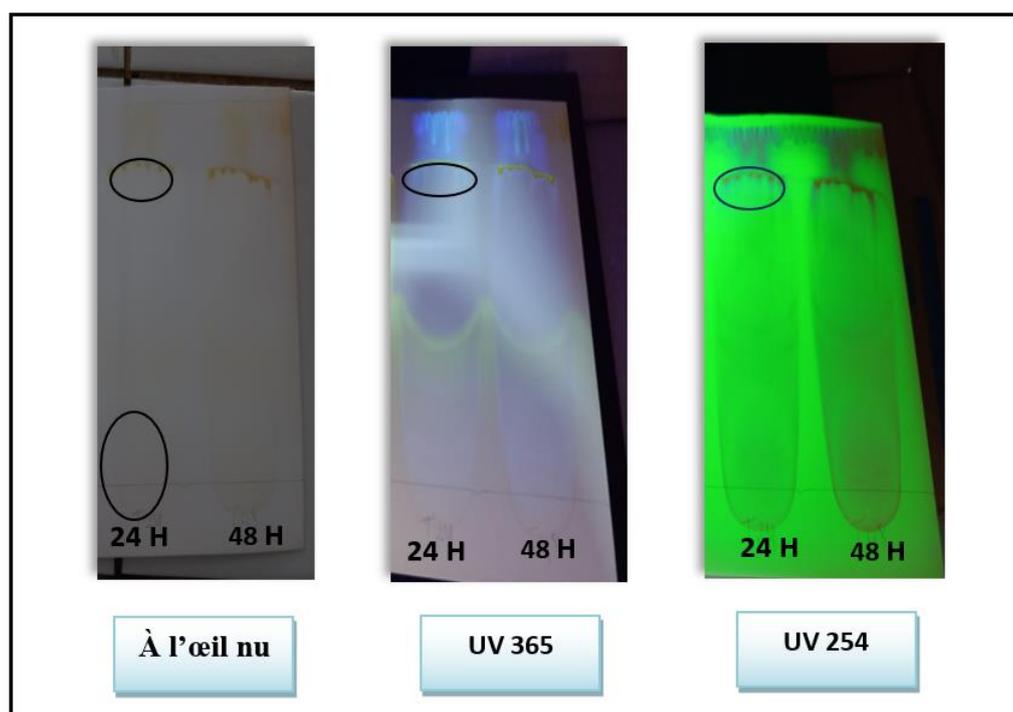


Photo 15 : Plaque CCM à l'œil nu, sous UV 365 et 254.

Bien que l'augmentation du temps de macération et le renouvellement des solvants aient permis d'améliorer le rendement d'extraction, la composition des extraits n'a pas changé de manière significative. Cela suggère que les composés extraits restent constants, indépendamment du temps d'extraction ou du renouvellement des solvants, indiquant que l'optimisation de ces paramètres peut accroître l'efficacité de l'extraction sans altérer la qualité des composés obtenus.

2.3 Quantification de quelques classes phénoliques dans les extraits :

2.3.1 Polyphénols totaux :

Le dosage des polyphénols est effectué par le réactif de Folin Ciocalteu en se référant à l'acide gallique (photo 16). Les teneurs en polyphénols totaux, déterminées à partir de l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage (figure 21)

($y = 0,0030 x$, $R^2 = 0,9959$) sont exprimées en microgrammes par milligrammes d'extrait sec ($\mu\text{g}/\text{mg E}$) et en milligrammes équivalents d'acide gallique par gramme de la matière végétale sèche (mg EAG/g MS).



Photo 16 : La gamme d'étalonnage de l'acide gallique.

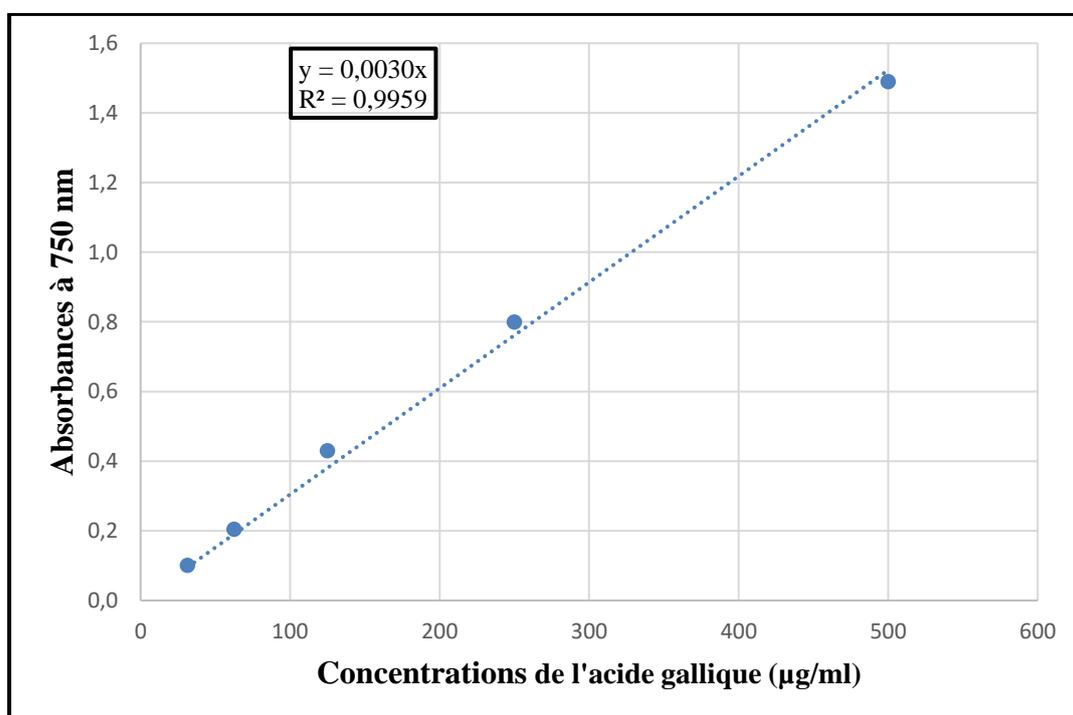


Figure 21 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des polyphénols totaux.

2.3.2 Flavonoïdes :

Le dosage des flavonoïdes a été réalisé par la méthode du trichlorure d'aluminium. La catéchine prise comme contrôle positif a permis de réaliser une courbe d'étalonnage (**photo 17**). À partir de l'équation de cette courbe ($y = 0,0037x$, $R^2 = 0,9979$), on a calculé la teneur en flavonoïdes pour les deux extraits qui est exprimée en microgrammes par milligrammes d'extrait sec ($\mu\text{g}/\text{mg E}$) et en milligrammes équivalent de catéchine par gramme la matière végétale sèche ($\text{mg EC}/\text{g MS}$) (**figure 22**).



Photo 17 : La gamme d'étalonnage de la catéchine.

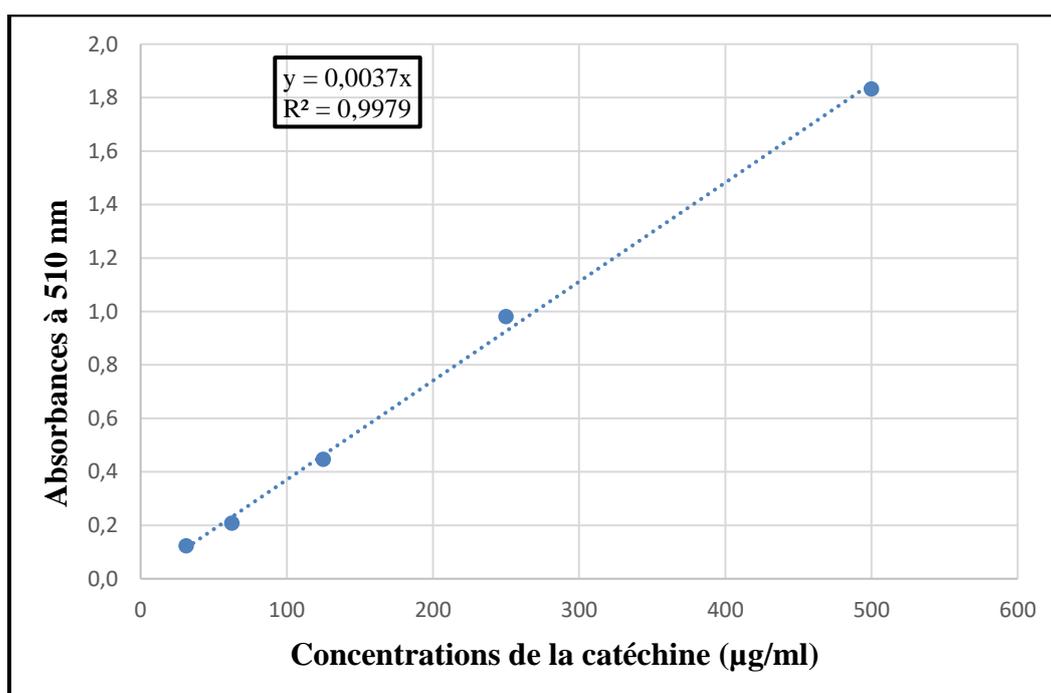


Figure 22 : Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des flavonoïdes totaux.

2.3.3 Tanins condensés :

Les tanins condensés sont déterminés par la méthode à la vanilline en milieu acide (**photo 18**). La courbe d'étalonnage de la catéchine est représentée dans la **figure 23** et son équation : $y = 0,0017x$ ($R^2 = 0,9965$). La quantité en tanins a été exprimée en microgrammes par milligrammes d'extrait sec ($\mu\text{g}/\text{mg E}$) et en milligrammes équivalent de catéchine par gramme la matière végétale sèche ($\text{mg EC}/\text{g MS}$).



Photo 18 : La gamme d'étalonnage de la catéchine.

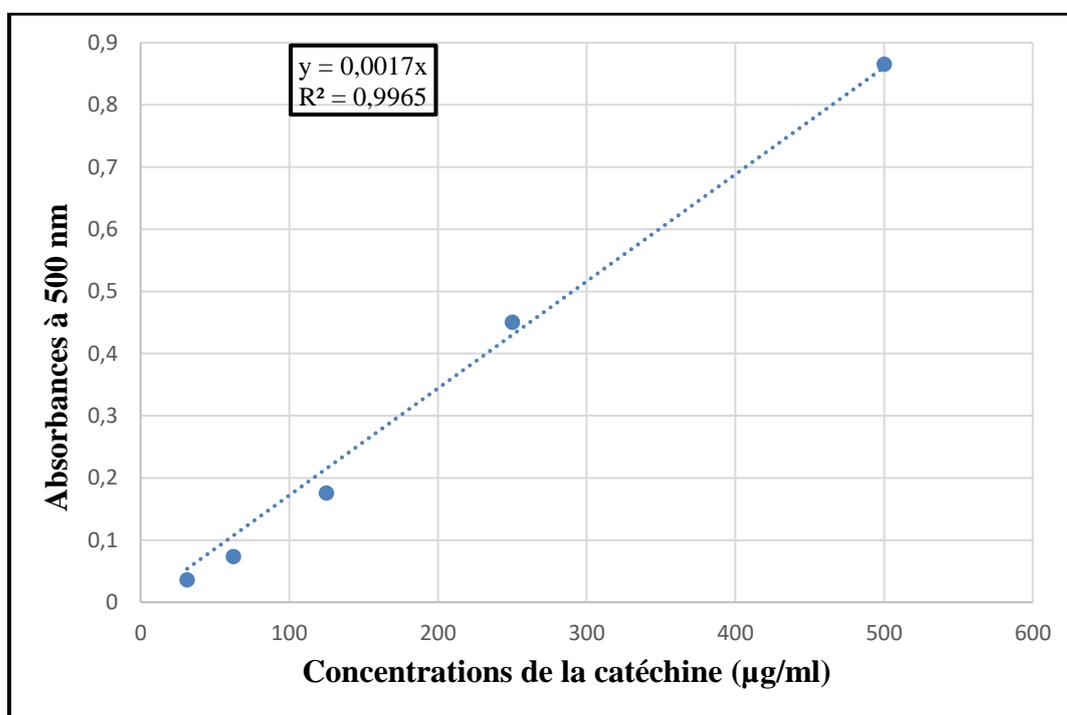


Figure 23 : Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des tanins condensés.

Les teneurs en ces composés phénoliques, sont présentées dans le **tableau 14**. Les résultats révèlent une augmentation significative des valeurs de composés phénoliques, flavonoïdes et tanins lorsque la durée d'extraction passe de 24 heures à 48 heures avec renouvellement de solvant. Les composés phénoliques totaux ont augmenté d'environ 2,5 fois plus. Les flavonoïdes ont augmenté d'environ 3,5 fois plus. Alors que les tanins ont une augmentation d'environ 2 fois plus.

Tableau 14 : Teneurs en polyphénols totaux, en flavonoïdes et en tanins condensés (moyenne \pm écart type) dans les extraits des racines d'*Echinops spinosus*.

	Polyphénols totaux		Flavonoïdes		Tanins	
	$\mu\text{g}/\text{mg E}$	$\text{mg EAG}/\text{g MS}$	$\mu\text{g}/\text{mg E}$	$\text{mg EC}/\text{g MS}$	$\mu\text{g}/\text{mg E}$	$\text{mg EC}/\text{g MS}$
T 24h	$28,36 \pm 0,32$	$1,089 \pm 0,017$	$15,42 \pm 0,48$	$0,441 \pm 0,005$	$1,62 \pm 0,51$	$0,074 \pm 0,008$
T 48h	$54,47 \pm 0,86$	$2,787 \pm 0,102$	$22,05 \pm 0,26$	$1,542 \pm 0,048$	$3,70 \pm 0,40$	$0,162 \pm 0,051$

T 24h : extrait obtenu par macération de 24h ; *T 48h* : extrait obtenu par macération de 48 heures avec renouvellement de solvants à mi-temps.

Ces chiffres soulignent clairement l'impact positif d'une durée d'extraction prolongée et du renouvellement des solvants sur l'extraction des composés bioactifs des racines d'*E. spinosus*. Ce résultat peut offrir des opportunités potentielles pour des applications médicales et pharmaceutiques plus efficaces.

À partir de nos résultats et des résultats antérieurs présentés dans le **tableau 15**, nous constatons que le renouvellement des solvants d'extraction, ainsi que le choix des solvants et leurs polarités, jouent un rôle crucial dans l'extraction efficace de ces composés. Cette observation souligne l'importance de choisir le solvant approprié pour obtenir une extraction optimale des composés phénoliques d'une plante donnée.

Tableau 15 : Travaux antérieurs sur *E. spinosus*.

N°	Partie de la plante	Provenance de plante	Méthode d'extraction + Temps	Extrait	CPT (mg EAG/g MS)	Flavonoïdes (mg EC/g MS)	Références
01	Racines	Tlemcen (Algérie)	Macération 48 heures Continu	Hydro-méthanolique	0,161 ± 0,000005	0,0478 ± 0,000005	(Gheffour et al., 2015)
02		Tunisie	Macération 36 heures Continu Avec 4 solvants, séparément	Éthanolique	0,193	0,007	(Khedher et al., 2014)
				Chloro-formique	0,144	0,002	
				Hexanique	0,073	0,002	
				Acétate d'éthyle	0,146	0,005	

3. Évaluation du pouvoir antioxydant, *in vitro* :

Dans ce travail, le pouvoir anti-radicalaire des deux extraits des racines d'*E. spinosus* est estimé, *in vitro*, par deux tests, au DPPH et à l'ABTS.

3.1 Piégeage du radical DPPH° :

Cette activité a été évaluée par l'aptitude des deux extraits d'*E. spinosus* (T24h et T48h, **photo 19**) à neutraliser le radical libre DPPH. Les antioxydants standards (BHT, **photo 20** et BHA) ont été utilisés afin de pouvoir comparer nos résultats.

Les valeurs des absorbances obtenues ont permis de calculer les pourcentages d'inhibition et de tracer des courbes des pourcentage d'inhibition en fonction des différentes concentrations (**Figures 24, 25, 26 et 27**).

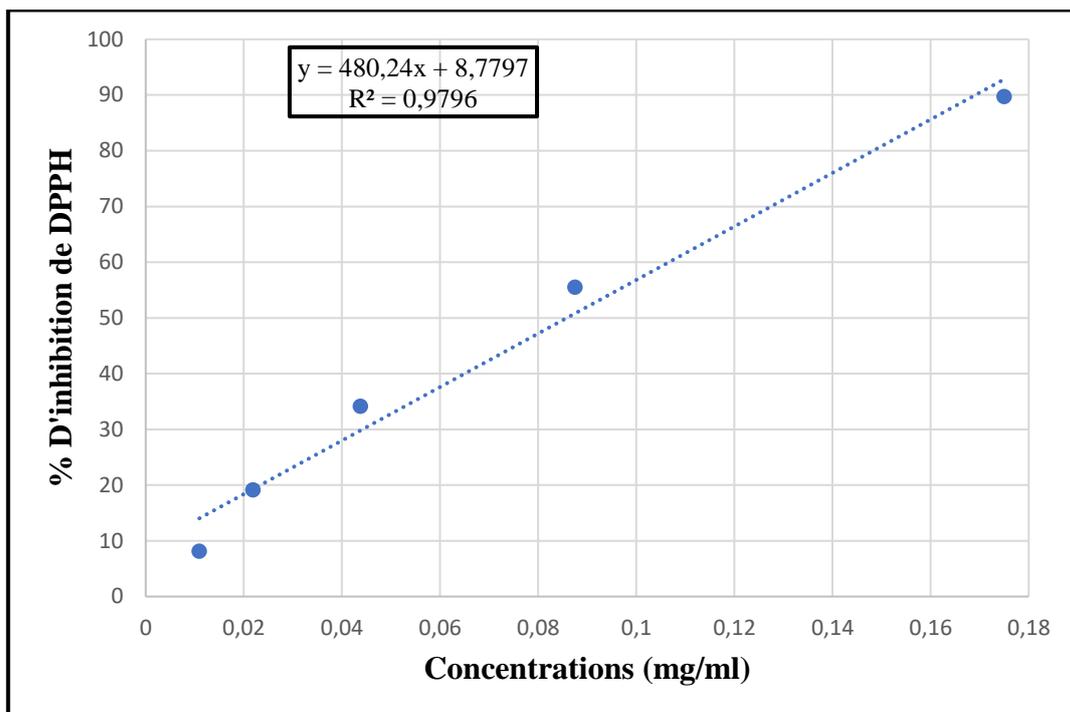


Figure 24 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'extrait T 24h des racines d'*E. spinosus*.



Photo 19 : Test DPPH de l'extrait T 48h.

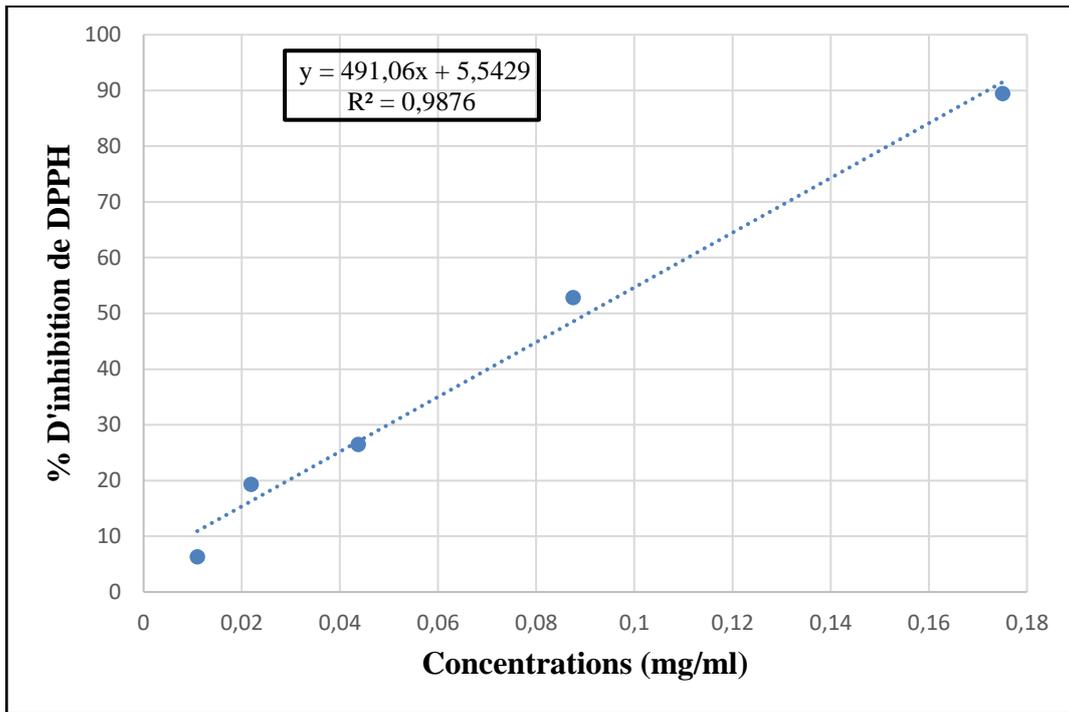


Figure 25 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'extrait T 48h des racines d'*E. spinosus*.



Photo 20 : Test DPPH de l'extrait BHT.

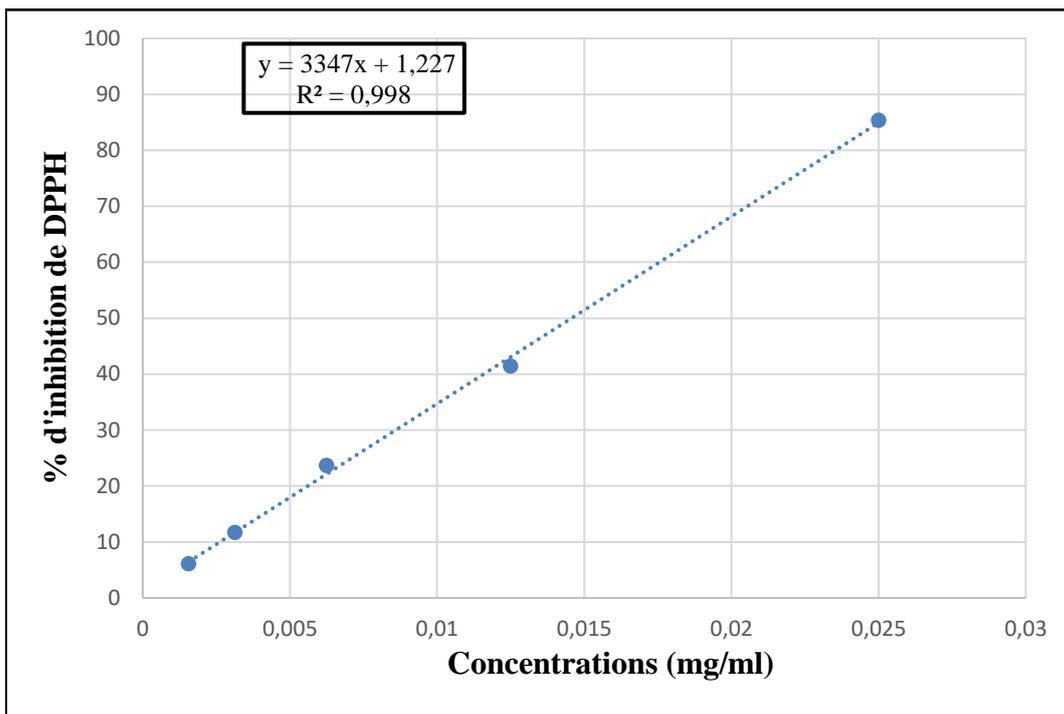


Figure 26 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de BHT.

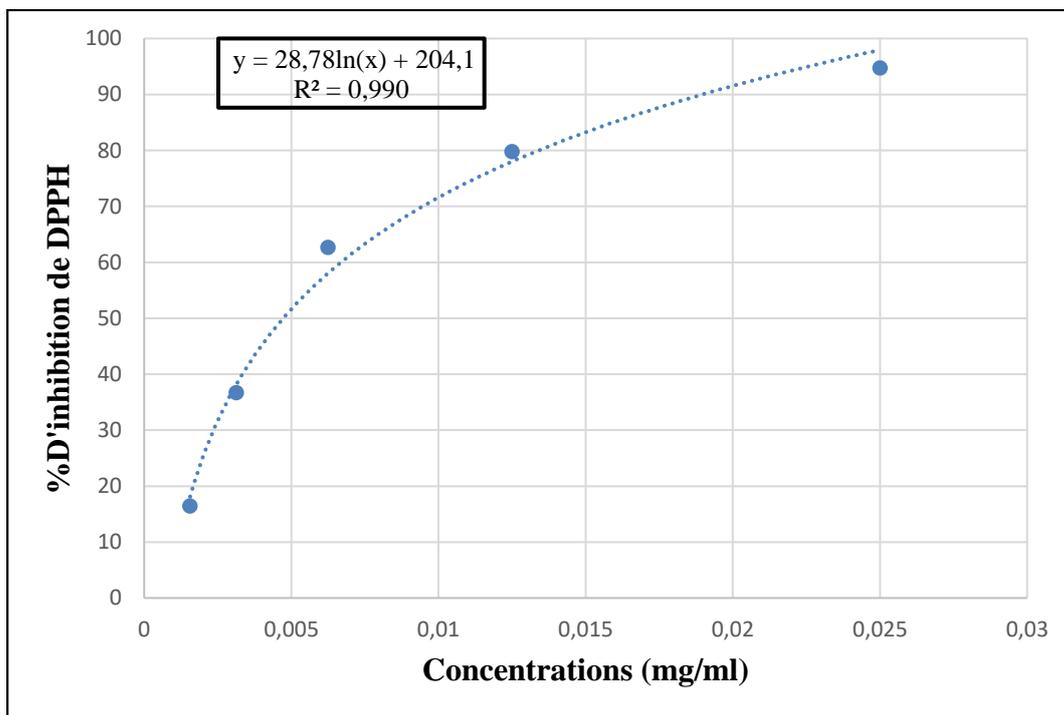


Figure 27 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de BHA.

Les valeurs des concentrations inhibitrices nécessaires pour le piégeage et la réduction de 50% de radical libre DPPH (CI₅₀) sont calculées graphiquement par les régressions linéaires ou exponentielles des graphes tracés. Elles sont présentées dans le **tableau 16**.

Tableau 16 : Valeurs de CI₅₀ des extraits des racines d'*E. spinosus* et des standards (test DPPH).

	Extrait T 24h	Extrait T 48h	BHT	BHA
CI ₅₀ (mg/ml)	0,086 ± 0,002	0,090 ± 0,004	0,0145 ± 0,001	0,0047 ± 0,0002

Les valeurs de CI₅₀ des extraits de racines d'*E. spinosus* obtenus sont très proches. Les deux extraits ont donc une activité anti- radicale DPPH similaire. Cela peut suggérer que la différence dans la méthode d'extraction des deux extraits n'a pas d'effet significatif sur cette activité. Ces extraits sont moins efficaces que le BHT et le BHA qui ont des valeurs de CI₅₀ faibles.

Des travaux antérieurs sur la capacité à réduire le radical DPPH, des racines de la même espèce, ont été réalisés. Comparés à nos extraits, ces travaux montrent :

- ✧ Une capacité moindre pour un extrait éthanolique avec une CI₅₀ de 0,147 mg/ml, (**Khedher et al., 2014**) et pour un extrait méthanolique avec une CI₅₀ de 7,99 ± 0,28 mg/ml (**Zitouni-Nourine et al., 2022**).
- ✧ Une capacité plus élevée pour un extrait d'acétate d'éthyle avec une CI₅₀ de 23 ± 0,03 µg/ml (**Gheffour et al., 2015**).

Ces différences sont probablement dues à la provenance de la plante et aux solvants d'extractions qui sont différents d'un travail à un autre.

3.2 Piégeage du radical ABTS^{°+} :

Cette activité a été évaluée par l'aptitude des deux extraits d'*E. spinosus* (T24h et T48h, **photo 21**) à neutraliser le radical ABTS^{°+}. Les antioxydants standards (BHT et Trolox) ont été utilisés afin de pouvoir comparer nos résultats.

Les valeurs des absorbances obtenues ont permis de calculer les pourcentages d'inhibition et de tracer des courbes des pourcentage d'inhibition en fonction des différentes concentrations (**figures 28, 29, 30 et 31**).

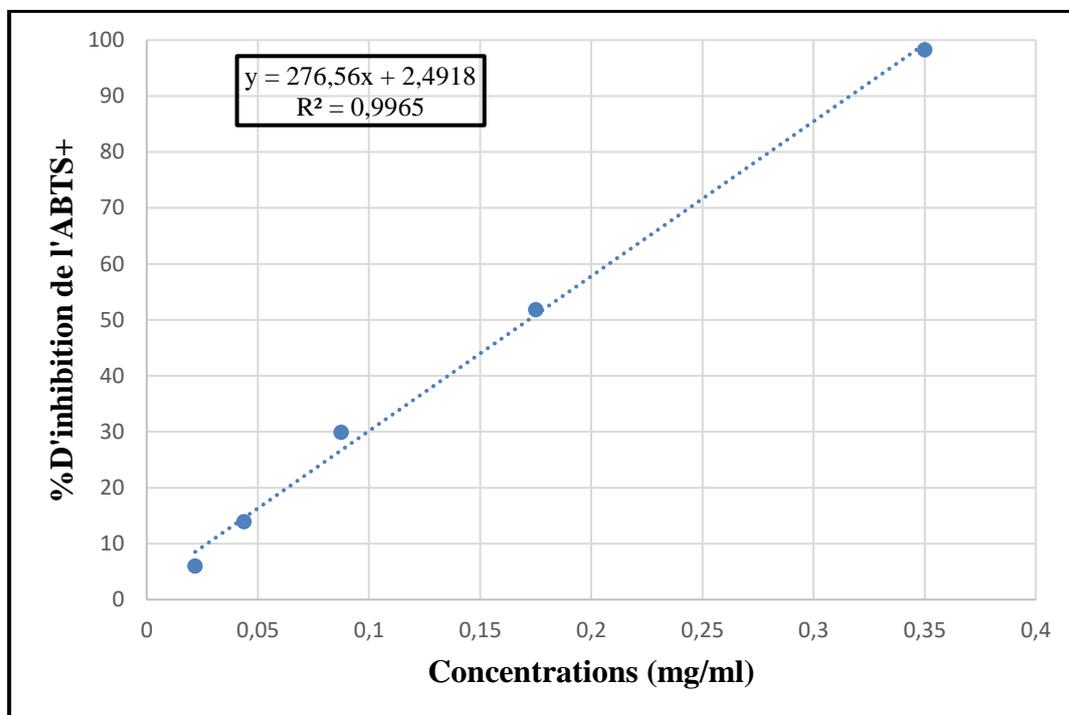


Figure 28 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS^{o+} en fonction des concentrations de l'extrait T 24h des racines d'*E. spinosus*.

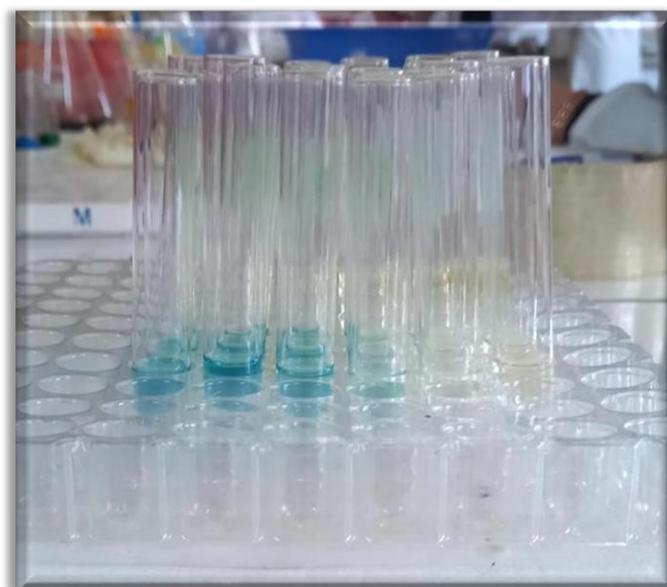


Photo 21 : Test ABTS^{o+} de l'extrait T 48h.

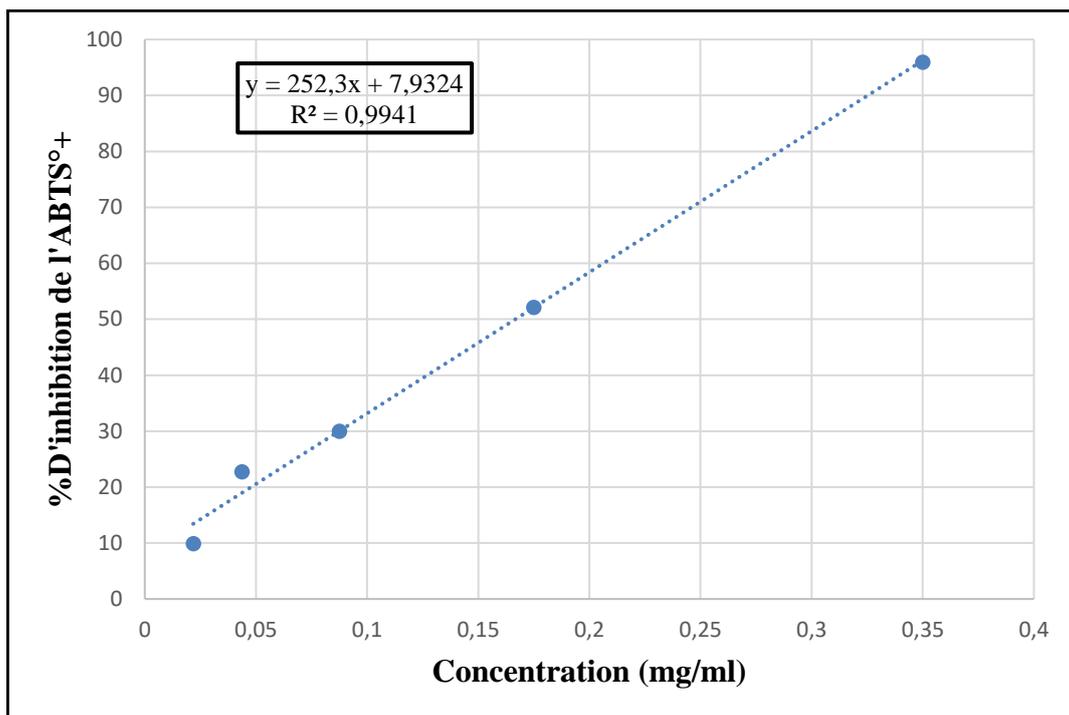


Figure 29 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS^{o+} en fonction des concentrations de l'extrait T 48h des racines d'*E. spinosus*.

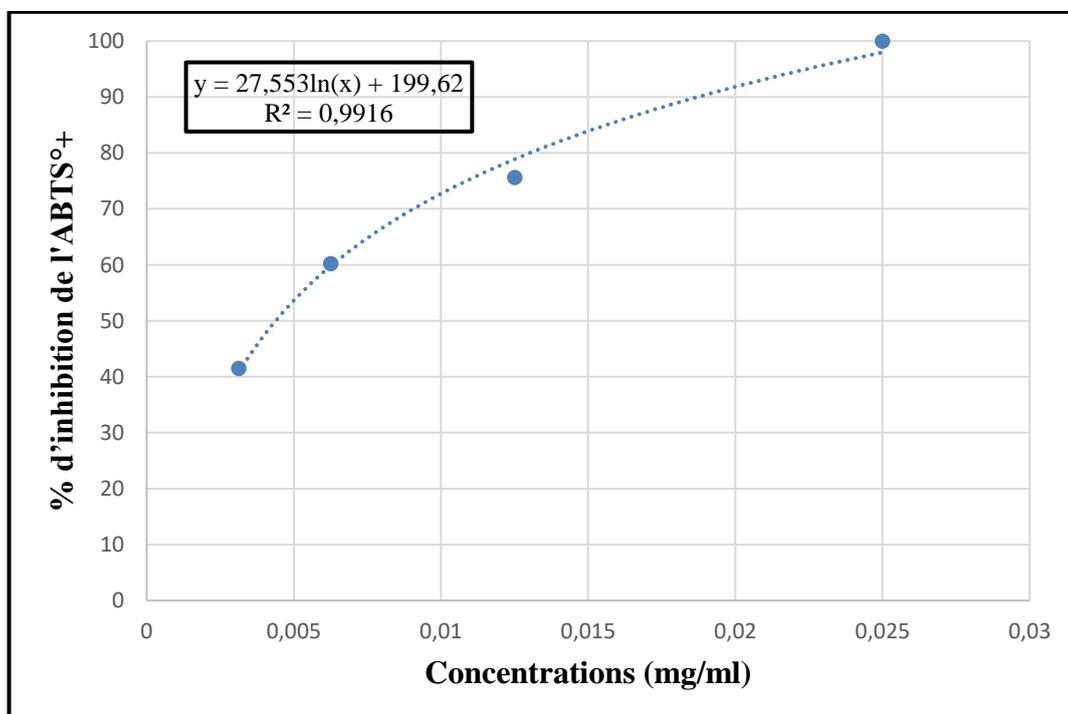


Figure 30 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS^{o+} en fonction des concentrations du BHT.

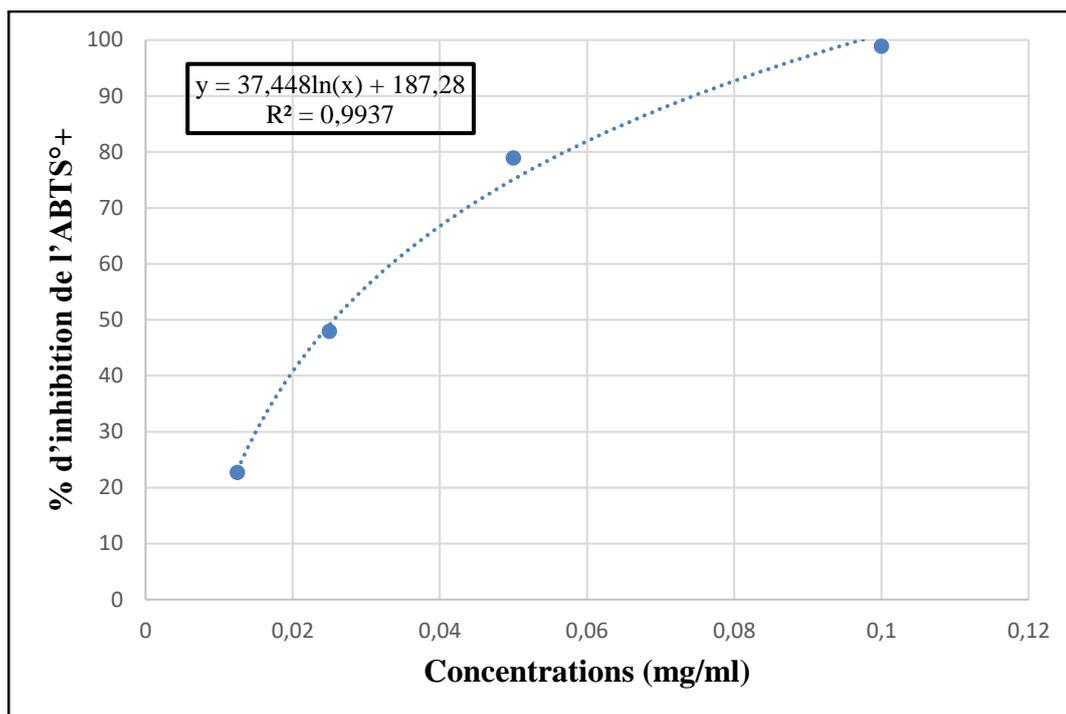


Figure 31 : Courbe des pourcentages d'inhibition de l'ABTS^{•+} en fonction des concentrations du Trolox.

Les valeurs des concentrations inhibitrices nécessaires pour le piégeage et la réduction de 50% de radical libre ABTS^{•+} (CI₅₀) sont calculées graphiquement par les régressions linéaires ou exponentielles des graphes tracés. Elles sont présentées dans le **tableau 17**.

Tableau 17 : Valeurs de CI₅₀ des extraits des racines d'*E. spinosus* et des standards (test ABTS^{•+})

	Extrait T 24h	Extrait T 48h	BHT	Trolox
CI ₅₀ (mg/ml)	0,165 ± 0,003	0,167 ± 0,001	0,004 ± 0,0002	0,022 ± 0,004

Les valeurs de CI₅₀ des extraits de racines d'*E. spinosus* sont très proches. Les deux extraits ont donc une activité anti- radicale ABTS^{•+} similaire, non affectée par la différence dans la méthode d'extraction des deux extraits Ces extraits sont moins efficaces que le BHT et le Trolox qui ont des valeurs de CI₅₀ faibles.

Ces résultats sont en cohérence avec les observations précédentes du test DPPH, où des différences similaires minimales ont été notées entre les deux extraits.

Le seul travail trouvé sur l'activité du piégeage du radical ABTS, exprimée en mg équivalent Trolox /g d'extrait, a été réalisé sur des extraits des racines d'*E. spinosus*, obtenus par deux méthodes d'extraction différentes. Il s'agit d'un extrait éthanolique obtenu par macération ($75,11 \pm 0,34$ mg TE/g d'extrait) et d'un extrait aqueux par infusion ($38,13 \pm 1,76$ mg TE/g d'extrait) (Benrahou et al., 2022).

Nos résultats, ainsi que ceux de cette recherche antérieure, indiquent que la variation de l'activité anti-radicalaire au sein d'une même espèce peut être influencée par plusieurs facteurs, tels que la provenance de la plante, la méthode d'extraction, et le choix des solvants d'extraction.

4. Détermination du facteur de protection solaire (SPF) :

L'activité photoprotectrice des deux extraits a été mesurée, *in vitro*, en déterminant le facteur de protection solaire (FPS ou SPF), qui est considéré comme l'un des indicateurs les plus fréquemment utilisés pour la classification des niveaux de protection solaire des produits contre les coups de soleil dus principalement aux rayonnements UVB nocifs. Il a été signalé que dans les indices SPF, les valeurs SPF de 6 –10, 15 –25, 30 –50 et >50 sont considérées comme ayant respectivement une activité de protection solaire minimale, modérée, élevée et maximale (Schalka et Reis, 2011).

La détermination des valeurs SPF a été effectuée par la méthode spectrophotométrique, et l'équation de Mansur a été appliquée (Mansur et al., 1986). Les résultats sont présentés dans **tableau 18**.

Tableau 18 : Valeurs de SPF des extraits des racines d'*E. spinosus*.

	Extrait T 24h		Extrait (2) T 48h	
Concentration de l'extrait (mg/ml)	0,05	0,1	0,05	0,1
SPF	1,37	3,64	7,98	15,38

Nos résultats montrent clairement que les conditions d'extraction opté dans ce travail influencent significativement l'activité photo-protectrice des extraits. L'extrait macéré pendant 48 heures, en renouvelant le mélange de solvant à mi-temps, présente des SPF plus élevés à 0,05 mg/ml et à 0,1 mg/ml par rapport à l'extrait T 24h, ce qui indique une extraction plus efficace des composés photo-protecteurs.

L'extrait T 48h est considéré comme ayant une activité de protection solaire minimale à modérée selon (**Schalka et Reis, 2011**). Cela est dû aux faibles concentrations testées comparées aux concentrations adoptées dans ce type d'expérimentation et qui est généralement de 1 ou 2 mg/ml (**Lefahal et al., 2018 ; El Aanachi et al., 2021**). Nous avons dilué nos extraits autant que nécessaire car le spectrophotomètre est limité à une densité optique (DO) maximale de 3.

Nous constatons aussi qu'une augmentation de la concentration des extraits conduit à une activité SPF élevée (lorsque la concentration double, la valeur du SPF double presque également) suggérant une relation positive entre la concentration et l'efficacité photo-protectrice. Cela nous incite à tester des concentrations plus élevées, telles que 1 mg/ml ou 2 mg/ml.

De plus, le dosage des composés phénoliques, réalisé précédemment, montre des niveaux plus élevés de ces composés dans l'extrait T 48h par rapport à celui macéré pendant 24 heures, ce qui pourrait expliquer en partie les différences observées dans l'activité photo-protectrice. Cette proposition est en cohérence avec la corrélation modérée établie dans la partie bibliographique, et la forte corrélation obtenue par **Stanciauskaite et al (2022)** entre le SPF et les teneurs en polyphénols totaux. Cependant, une faible association a été établie entre les teneurs en flavonoïdes et le SPF.

L'activité antioxydante de nos extraits peut avoir un effet bénéfique sur cet effet protecteur, comme le montre la corrélation modérée établie dans la partie bibliographique, et la forte corrélation obtenue par **Stanciauskaite et al (2022)** entre les activités anti-radicalaires (DPPH et ABTS) et le facteur SPF.

*Conclusion générale
et
perspectives*

Les plantes médicinales continuent de représenter une source précieuse et ancienne de principes actifs bénéfiques, soutenue à la fois par le savoir traditionnel et la recherche scientifique moderne. Dans cette étude, nous avons exploré les racines d'*Echinops spinosus*, en utilisant des techniques analytiques pour évaluer les teneurs en composés phénoliques et le potentiel antioxydant et photoprotecteur de cette espèce.

Deux modes d'extraction ont été choisis pour la réalisation de ce travail en utilisant un mélange méthanol /acétone /eau (70/20/10). Il s'agit d'une macération de 24h et d'une macération de 48h avec renouvellement de solvants à mi-temps. Nous avons observé que l'extraction des racines pendant 48 heures (10 %), avec renouvellement des solvants, a considérablement augmenté les rendements des extraits par rapport à une extraction de 24 heures (2 %), montrant ainsi l'impact positif de cette méthode pour améliorer l'extraction des composés.

Cela est aussi prouvé par le criblage photochimique qui a révélé des intensités plus élevées en métabolites secondaires, dans l'extrait macéré pendant 48 heures, notamment des terpénoïdes, des alcaloïdes, des tanins, des flavonoïdes et des glycosides cardiotoniques. Les saponosides n'ont pas été révélés par les solvants d'extraction utilisés. De même, une similarité notable en composition entre les deux extraits a été obtenue par chromatographie sur couche mince. Cela suggère que les composés extraits restent constants, indépendamment du temps d'extraction ou du renouvellement des solvants, indiquant que l'optimisation de ces paramètres peut accroître l'efficacité de l'extraction sans altérer la qualité des composés obtenus.

L'efficacité accrue de l'extraction prolongée et du renouvellement des solvants est observée aussi dans les dosages qui ont indiqué une augmentation significative des teneurs en polyphénols totaux ($2,787 \pm 0,102$ mg EAG/g MS), en flavonoïdes ($1,542 \pm 0,048$ mg EC/g MS) et en tanins ($0,162 \pm 0,051$ mg EC/g MS), dans l'extrait de 48h.

Concernant l'activité anti-radicalaire, les résultats ont révélé des activités similaires entre les deux extraits, avec des CI_{50} de $0,086 \pm 0,002$ mg/ml pour l'extrait de 24 heures et de $0,09 \pm 0,004$ mg/ml pour l'extrait de 48 heures selon le test DPPH, et des CI_{50} de $0,165 \pm 0,003$ mg/ml pour l'extrait de 24 heures et de $0,167 \pm 0,001$ mg/ml pour l'extrait de 48 heures selon le test ABTS. Ces résultats indiquent que la méthode d'extraction n'influence pas substantiellement ces propriétés. Ces activités sont inférieures à celles des standards.

Enfin, l'activité photoprotectrice a révélé des valeurs de SPF plus élevées pour l'extrait macéré pendant 48 heures confirmant une extraction plus efficace des composés

photoprotecteurs, avec un SPF de 7,98 à 0,05 mg/ml et de 15,38 à 0,1 mg/ml, indiquant une activité de protection solaire minimale à modérée. Cela est dû aux faits que les concentrations testées étaient faibles comparées aux concentrations adoptées dans ce type d'expérimentation et qui est généralement de 1 ou 2 mg/ml

Sur la base des résultats obtenus dans cette étude, on peut conclure que, les racines d'*Echinops spinosus*, montrent un potentiel prometteur en tant qu'une source riche en composés phénoliques et avec une activité antioxydante et photoprotectrice notable, soutenue par une extraction optimisée.

Ces résultats ouvrent la voie à des applications médicales et pharmaceutiques potentielles et offrent ainsi de nouvelles perspectives :

- Tester l'activité antioxydante par d'autres méthodes, *in vivo* et *in vitro*
- Estimer le facteur de photoprotection solaire, *in vivo* et *in vitro*, à des concentrations plus élevées.
- Compléter le présent travail par des activités antimicrobienne, anti-inflammatoire et anticancéreuse.
- Identifier diverses molécules en utilisant d'autres techniques de chromatographies (HPLC-SM).
- Préparer une crème solaire et intégrer un extrait de cette plante dans une préparation.

*Références
bibliographiques*

A

Abbas, N. H., Elaraby, M. M. I., Ahmad, H. F. S., & Elsherbeny, E. A. A. (2019). On the metabolic activities of *Echinops spinosus* and *Fagonia mollis* in Wadi Hagul, Egypt. *Egyptian Society of Experimental Biology*, 65-71.

Abd ElMoaty, H. I. (2016). Chemical constituents of *Echinops spinosissimus Turra*. *International Journal of Advanced Research*, 4(1), 1129.

Abe, E., Delye, S. G., & Alvarez, J. C. (2010). Extraction liquide-liquide : Théorie, applications, difficultés, 22(2), 51–59.

Aburjai, T., Hudaib, M., Tayyem, R., Yousef, M., & Qishawi, M. (2007). Ethnopharmacological survey of medicinal herbs in Jordan, the Ajloun Heights region. *Journal of Ethnopharmacology*, 110, 294-304.

Adossides, A. (2003). Plantes Aromatiques & Médicinales, Projet "Assistance au Recensement Agricole", p. 69.

Agyare, C., Obiri, D. D., Boakye, Y. D., & Osafo, N. (Eds.). (2013). Anti-inflammatory and analgesic activities of African plants. In *Medicinal plant research in Africa : Pharmacology and chemistry* (pp. 725–752). Elsevier.

Ajjoun, M., Kharchoufa, L., Alami Merrouni, I., & Elachouri, M. (2022). Moroccan medicinal plants traditionally used for the treatment of skin diseases: From ethnobotany to clinical trials. *Journal of Ethnopharmacology*, 297, 115532.

Akbli, M., El Rhaffari, L., Messaouri, H., Rhallabi, N., Ait M'hand, R., & Mellouki, F. (2016). Ethnobotanical study of plants used in the treatment of cutaneous infections in urban areas of the region of Grand Casablanca – Morocco. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 10(9), 38-48.

Alaoui, J., & Moulay, A. (2002). *Echinops* extract with anti-cancer activity. Patent No : US 6,395,312 B.

Albishi, T. (2018). Bioactivities of Wood Polyphenols: Antioxidants and Biological Effects (Doctoral thesis, Memorial University of Newfoundland, Canada).

Ameer, K., Shahbaz, H. M., & Kwon, J. H. (2017). Green extraction methods for polyphenols from plant matrices and their byproducts : A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 295-315.

Andrikopoulos, N. K. (2007). Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils Enriched in Polyphenols with Olive Leaf Extract. *Food Sci Technol Int*, 13, 413-421.

Ansari, M., Anurag, A., Fatima, Z., & Hameed, S. (2013). Natural phenolic compounds : A potential antifungal agent. In A. Méndez-Vilas (Ed.), *Microbial Pathogens and Strategies for Combating Them : Science, Technology and Education* (pp. 1189–1195). Formatex Research Center.

Armernag, K. B. (1936). Illustrated polyglottic dictionary of plant names in Latin, Arabic, Armenian, English, French, German, Italian and Turkish languages : Including economic, medicinal, poisonous and ornamental plants and common weeds. Argus & Papazian Presses.

Asadi, S., Wexler, A. S., Cappa, C. D., Barreda, S., Bouvier, N. M., & Ristenpart, W. D. (2019). Aerosol emission and superemission during human speech increase with voice loudness. *Scientific Reports*, 9.

Asgarpanah, J., & Roohi, E. (2012). Phytochemistry and pharmacological properties of *Equisetum arvense* L. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6, 3689-3693.

Atoui, A. K., Mansouri, A., Boskou, G., & Kefalas, P. (2005). Tea and herbal infusions : Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chemistry*, 89(1), 27–36.

Austin, M. B., & Noel, J. P. (2003). The chalcone synthase superfamily of type III polyketide synthases. *Nat Prod Rep*, 20(1), 79-110.

B

Baba Aissa, F. (2000). Encyclopédie des plantes utiles : Flore d'Algérie et du Maghreb. Librairie moderne.

Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem*, 99, 191-203.

Barkley, T. M., Brouillet, L., & Strother, J. L. (2006). *Flora of North America : Asteraceae* (Vol. 19, pp. 3-69). Oxford University Press.

Basri, D. F., & Fan, S. H. (2005). The potential of aqueous and acetone extracts of galls of *Quercus infectoria* as antibacterial agents. *Indian J Pharmacol*, 37(1), 26-29.

Bassole, H. N., Kabore, Z. I., & Traore, A. S. (2001). Etude des profils bactériostatiques et bactéricides d'extraits végétaux vis-à-vis de germes pathogènes impliqués dans la contamination des denrées alimentaires d'origine animale. *Pharm Méd Trad*, 113-122.

Beaudet, G. (1969). Le plateau central marocain et ses bordures, étude géomorphologique (Thèse Lettres). Paris.

Belhoua, L. K., & Benarba, B. (2021). Medicinal plants used by traditional healers in Algeria : A multiregional ethnobotanical study. *Frontiers in Pharmacology*, 12 :760492.

Bellakhdar, J. (1997). La pharmacopée marocaine traditionnelle : Médecine arabe ancienne et savoirs populaires. Editions Ibis Press, Paris.

Bellakhdar, J. (1997). La pharmacopée marocaine traditionnelle, médecine arabe ancienne et savoirs populaires. Editions Le Fennec, Ibis Press.

Bellakhdar, J., Claisse, R., Fleurentin, J., & Younos, C. (1991). Repertory of standard herbal drugs in the Moroccan pharmacopoea. *Journal of Ethnopharmacology*, 35(2), 123-143.

Ben Salah, I., Smaoui, A., Mahmoudi, H., & Ouergui, Z. (2021). Effet du solvant et de la méthode d'extraction sur les teneurs en composés phénoliques et l'activité antioxydante chez *Ephedra alata alenda*, 14(10), 23–30.

Benabdallah, H. (2016). Techniques d'extraction, de purification et de conservation, Polycopié du cours (Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Ferhat Abbas de Sétif, p. 83).

Benabdallah, F. Z. (2021). Investigation des extraits à activités pharmacologiques de quelques espèces qui poussent dans les zones arides et semi-arides (Thèse de doctorat). Université Ferhat Abbas Sétif 1.

Benarba, B. (2016). Medicinal plants used by traditional healers from South-West Algeria : An ethnobotanical study. *Journal of Intercultural Ethnopharmacology*, 5(4), 320-330.

Benrahou, K. (2022). Étude pharmacologique et toxicologique des plantes *Euphorbia resinifera L.*, *Echinops spinosus L.* et *Erodium guttatum L.* du Maroc. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V de Rabat.

Bhuyan, D. J., & Basu, A. (2017). Utilisation of bioactive compounds derived from waste in the food industry. In Q. V. Vuong (Ed.), *Utilisation of Bioactive Compounds from Agricultural and Food Production Waste* (pp. 342–357). CRC Press.

Birt, D. F., & Jeffery, E. (2013). Flavonoids. *Adv Nutr*, 4, 576–577.

Bitew, H., & Hymete, A. (2019). The genus *Echinops*: Phytochemistry and biological activities: A review. *Frontiers in Pharmacology*, 10(November), 1–29.

Boizot, N., & Charpentier, J. P. (2006). Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. *Le Cahier des Techniques de l'Inra*, 79–82.

Bonnefont-Rousselot, D., Peynet, J., Beaudoux, J.-L., Thérond, P., Legrand, A., & Delattre, J. (2002). Stress oxydant, fonctions vasculaires et athérosclérose. *Nutr. Clin. Métabolisme*, 16, 260–267.

Bonnefont-Rousselot, D., Peynet, J., Beaudoux, J.-L., Thérond, P., Legrand, A., & Delattre, J. (2002). Stress oxydant, fonctions vasculaires et athérosclérose. *Nutr. Clin. Métabolisme*, 16, 260–267.

Bost, J., Ferrando, R., Peyron, R., & Marboux, H. (1954). Sur quelques propriétés pharmacodynamiques d'*Echinops spinosus* L. *Bulletin de l'Académie Vétérinaire de France*, 107(2), 87-93.

Bouattour, E., Fakhfakh, J., Dammak, D. F., Jabou, K., Damak, M., & Mezghani Jarraya, R. (2017). Phytochemical study and in vitro antimicrobial activity of the crude extracts of *Echinops spinosus*. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 9(2), 64–71.

Bouchikhi, N. (2016). Étude de l'exposition de l'ethelene glycol monomethyl éther (egme) sur la fonction de la reproduction des lapines chez l'espèce *Oryctagus cuniculus* : étude biochimiques, hématologique et histologique. Thèse En vue d'obtention du diplôme de doctorat 3eme cycle. Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés, 146p.

Boudersa, R., & Bendali, N. (2022). Evaluation in vivo de la toxicité aiguë d'une plante médicinale *Echinops spinosus* sur des souris Albinos Wistar, mémoire de l'obtention de diplôme de mester, Université Frères Mentouri – Constantine.

Boukeria, S., Mnasri, S. R., Kadi, K., Benbott, A., Bougueria, H., Biri, K., & Lazbbache, W. (2020). Evaluation of the antibacterial and anticoagulant activities of *Linum usitatissimum* L. extracts, 20(2), 667–682

Boukerker, H., Salemkour, N., Nouasria, D., Benyakhlef, B., Nacereddine, S., Chalabi, K., ... Belhamra, M. (2016). La végétation steppique au profit de la phytothérapie dans la région d'El Bayadh, 13.

Boulos, L. (1983). Medicinal plants of North Africa. Reference Publications Inc.

Boumaraf, M., Benyahia, S., Mekkiou, R., Benayache, S., & Benayache, F. (2016). Flavonoids from ethyl acetate extract of *Echinops spinosus* (Asteraceae). *Der Pharma Chemica*, 8(8), 158–160.

Bouzabata, A., Mahomoodally, F., & Tuberoso, C. (2018). Ethnopharmacognosy of *Echinops spinosus* L. in North Africa: A mini review, 8(1), 40-52.

Bouzabata, A., Mohamad, F., Mahomoodall, Y. G., & Cordell, A. (2019). Microscopic identification of *Echinops spinosus ssp. bovei* (Boiss.) Murb, using multivariate tests. *Journal of Research in Pharmacy*, Marmara University Press. ISSN : 2630-6344, 797.

Brand-Willims, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 28, 25–30.

Bravo, K., Alzate, F., & Osorio, E. (2016). Fruits of selected wild and cultivated Andean plants as sources of potential compounds with antioxidant and anti-aging activity. *Industrial Crops and Products*, 23, 6.

Brillouet, J.M., Romieu, C., Schoefs, B., Solymosi, K., Cheynier, V., Fulcrand, H., Verdeil, J.L., & Conejero, G. (2013). The tannosome is organelle forming condensed tannins in the chlorophyllous organs of Tracheophyta. *Ann. Bot.*, 112(6), 1003-1014.

Bruneton, J. (1999). Pharmacognosie : Phytochimie & Plantes médicinales (2nd ; 3rd ed.). Editions techniques et documentation & éditions médicales internationales, Lavoisier, Paris, France.

Bruneton, J. (2008). Acides phénols. In *Pharmacognosie, phytochimie et plantes médicinales* (pp. 198-260). Paris : Tec & Doc, Lavoisier.

Bruneton, J. (2009). *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales* (4ème édition). Tec & Doc Lavoisier.

Buettner, G. (1999). Singlet oxygen toxicity is cell line-dependent: A study of lipid peroxidation in nine leukemia cell lines. *Photochem. Photobiol.*, 70, 858-867.

Bujor, O.C. (2016). Extraction, identification and antioxidant activity of the phenolic secondary metabolites isolated from the leaves, stems and fruits of two shrubs of the Ericaceae family. PhD thesis, Université d'Avignon.

C

Cai, Y., Sun, M., Xing, J., & Corke, H. (2004). Antioxidant phenolic constituents in roots of *Rheum officinale* and *Rubia cordifolia*: Structure radical scavenging activity relationships. *J Agric Food Chem*, 52(26), 7884-7890.

Caleja, C., Ribeiro, A., Barreiro, M. F., & Ferreira, I. C. F. R. (2017). Phenolic compounds as nutraceuticals or functional food ingredients. *Curr Pharm Des*, 23, 2787–2806.

Carocho, M., & Ferreira, I. (2013). The role of phenolic compounds in the fight against cancer—A review. *Anticancer Agents Med Chem*, 13, 1236–1258.

Carocho, M., & Ferreira, I. (2013). The role of phenolic compounds in the fight against cancer—A review. *Anticancer Agents in Medicinal Chemistry*, 13, 1236–1258.

Césarini, J. P., & Robert, P. (1985). Rayons ultraviolets. In P. Robert (Ed.), *Dermopharmacologie clinique* (pp. 223–230). Paris : Édition Maloine.

Chaouche, T. (2014). Contribution à l'étude des activités anti oxydantes et antimicrobiennes des extraits de quelques plantes médicinales. Thèse de doctorat. Université Abou-Bakr-Belkaid, Tlemecen, Algérie.

Chen, Y.Y., Chang, Y.M., Wang, K.Y., Chen, P.N., Hseu, Y.C., Chen, K.M., Yeh, K.T., Chen, S.J., & Hsu, L.S. (2019). Naringenin inhibited migration and invasion of glioblastoma cells through multiple mechanisms. *Environ. Toxicol.*, 34, 233–239.

Christensen, S. B., Kjoeller, L. I., Rasmussen, U., & Christophersen, C. (1982). Thapsigargin and thapsigarginin, two histamine liberating sesquiterpene lactones from *Thapsia garganica*. X-ray analysis of the 7,11-epoxide of thapsigargin. *Journal of Organic Chemistry*, 47, 649-652.

Collin, F. (2007). Identifier les fleurs du Maroc Atlantique par leurs couleurs (p. 59).

Corzo, C.A., Cotter, M.J., Cheng, P., et al. (2009). Mechanism regulating reactive oxygen species in tumor-induced myeloid-derived suppressor cells. *J. Immunol.*, 182, 5693-5701.

COSMOS Standard AISBL. (2022). COSMOS natural and organic certification for cosmetics.

Coulibaly, I., Dubois-Dauphin, R., Danthine, S., Majad, L., Mejoub, T., Destain, J., Béra, F., Wathelet, J., Thonart, P. (2011). *Biotechnol. Agron. Soc.*, 15(2), 287-299.

D

Dahmoune, F., Nayak, B., Moussi, K., Remini, H., & Madani, K. (2015). Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Myrtus communis* L. leaves. *Food Chemistry*, 166, 585-595.

D'Auria, J. C., & Gershenzon, J. (2005). The secondary metabolism of *Arabidopsis thaliana* : Growing like a weed. *Current Opinion in Plant Biology*, 8(3), 308-316.

Delattre, J., Durand, G., & Jardillier, J.C. (2003). *Biochimie pathologique : aspects moléculaires et cellulaires. Radicaux libres et antioxydants.* Flammarion Médecine–Sciences.

Dewanto, V., Wu, X., Adom, K. K., & Liu, R. H. (2002). Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(10), 3010–3014.

Diffey, B. L., & Robson, J. (1989). A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 40, 127-133.

Dong, M., Cong, B., Yu, S. H., Sauriol, F., Huo, C. H., Shi, Q. W., et al. (2008). Echinopines A and B : Sesquiterpenoids possessing an unprecedented skeleton from *Echinops spinosus*. *Organic Letters*, 10(5), 701–704.

Dontha, S. (2016). A review on antioxidant methods. 9(2).

Du, W.X., Olsen, C.W., Avena-Bustillos, R.J., Friedman, M., & McHugh, T.H. (2011). Physical and antibacterial properties of edible films formulated with apple skin polyphenols. *J. Food Sci.*, 76, 149–155.

Dupond, F., & Guignard, J. L. (2012). Botanique : Les familles de plantes. Elsevier Masson.

Durand, D., Damon, M., & Gobert, M. (2013). Le stress oxydant chez les animaux de rente : principes généraux.

Durazzo, A., Massimo, L., Souto, E.B., Cicala, C., Caiazza, E., Izzo, A.A., Novellino, E., & Santini, A. (2019). Polyphenols : A concise overview on the chemistry, occurrence and human health. *Phytol. Res.*, 1–23.

Dweck, A. C. (2002). Herbal medicine for the skin : Their chemistry and effects on skin and mucous membranes. *Personal Care Magazine*, 3, 19–21.

E

Eghbaliferiz, S., & Iranshahi, M. (2016). Prooxidant activity of polyphenols, flavonoids, anthocyanins and carotenoids: Updated review of mechanisms and catalyzing metals. *Phytother. Res.*, 30, 1379–1391.

El Aanachi, S., Gali, L., Rammali, S., Bensouici, C., Aassila, H., & Dari, K. (2021). In vitro study of the antioxidant, photoprotective, anti-tyrosinase, and anti-urease effects of methanolic extracts from leaves of six Moroccan Lamiaceae. *Journal of Food Measurement and Characterization*.

El hilah, F., Ben akka, F., Bengueddour, R., Rochdi, A., & Zidane, L. (2016). Étude ethnobotanique des plantes médicinales utilisées dans le traitement des affections dermatologiques

El-Seedi, H. R., El-Said, A. M., Khalifa, S. A., Göransson, U., Bohlin, L., Borg-Karlson, A. K., & Verpoorte, R. (2012). Biosynthesis, natural sources, dietary intake, pharmacokinetic properties, and biological activities of hydroxycinnamic acids. *J Agric Food Chem*, 60(44), 10877-95.

Erkkola, R., Vervarcke, S., Vansteelandt, S., Rompotti, P., De Keukeleire, D., & Heyerick, A.A. (2010). A randomized, double-blind, placebo-controlled, cross-over pilot study on the use

of a standardized hop extract to alleviate menopausal discomforts. *Phytomedicine*, 17, 389–396.

Erlund, I. (2004). Review of the flavonoids quercetin, hesperetin, and naringenin : Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology. *Nutrition Research*, 24, 851–874.

Esfahlan, A. J., Jamei, R., & Esfahlan, R. J. (2010). The importance of almond (*Prunus amygdalus* L.) and its by-products. *Food Chemistry*, 120, 349-360.

European Commission. (2022). Cosmetics. Available online.

F

Fair, J. D., & Kormos, C. M. (2008). Flash column chromatograms estimated from thin-layer chromatography. *Data Journal of Chromatography A*, 1211, 49–54.

Favier, A. (2003). Le stress oxydant : Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actual. Chim.*, 270, 108-115.

Favier, A. (2006). Stress oxydant et pathologies humaines. 64(6), 390-396.

Fennane, M., Ibn Tattou, M., & El Oulaidi, J. (2014). Flore pratique du Maroc (Vol. 3). Travaux de l'Institut Scientifique, Sér. Botanique N° 40.

Fennane, M., Ibn Tattou, M., & Ouyahya, A. (2007). Flore pratique du Maroc (Vol. 2). Travaux de l'Institut Scientifique, Sér. Botanique N° 38.

Fontaine, E., Barnoud, D., Schwebel, C., & Lerverve, X. (2002). Place des antioxydants dans la nutrition du patient septique. Antioxidants in critically ill patients. *Réanimation*, 11, 411–420.

Funk, V. A., Susanna, A., Stuessy, T. F., & Robinson, H. E. (2009). Classification of Compositae. In V. A. Funk, A. Susanna, T. F. Stuessy, & R. J. Bayer (Eds.), *Systematics, evolution, and biogeography of Compositae* (pp. 171–189). International Association for Plant Taxonomy.

G

Garnatje, T., Susanna, A., Garcia-Jacas, N., Vilatersana, R., & Vallès, J. (2005). A first approach to the molecular phylogeny of the genus *Echinops* (*Asteraceae*) : Sectional delimitation and relationships with the genus *Acantholepis*. *Folia Geobotanica*, 40, 407–419.

Gheffour, K., Boucherit, K., & Boucherit-Otmani, Z. (2015). Etude phytochimique et évaluation de l'activité antioxydante des extraits d'*Echinops spinosus*. *Revue de Phytothérapie*, 13(5), 288–294.

Gheffour, K., Boucherit, K., & Boucherit-Otmani, Z. (2018). In vitro antihemolytic activity of *Echinops spinosus* tannins extracts against human erythrocytes. *Asian Journal of Pharmaceutics*, 12, S1032.

Gourguillon, L., Destandau, E., Lobstein, A., & Lesellier, E. (2016). Comparison of different extraction methods of dicaffeoylquinic acids from a halophilic plant. *Comptes Rendus Chimie*, 19, 1133-1141.

Grand View Research. (2019). Natural cosmetics market size, share, trends analysis report by product (Skin care, hair care, fragrance, color cosmetics), by distribution channel (Supermarket/hypermarket, online), and segment forecasts, 2019–2025

Guignard, J. L. (1994). *Abrégé botanique* (9th ed.). Lavoisier.

Gutiérrez-del-Río, I., Fernández, J., & Lombó, F. (2018). Plant nutraceuticals as antimicrobial agents in food preservation: Terpenoids, polyphenols and thiols. *Int. J. Antimicrob. Agents*, 52, 309–315.

Gutteridge, J.M. (1993). Free radicals in disease processes: A complication of cause and consequence. *Free Radic. Res. Commun.*, 19, 141-158.

H

Haleng, J., Pincemail, J., Defraigne, J.O., Charlier, C., & Chapelle, J.P. (2007). Le stress oxydant. *Rev. Médicale de Liège*, 62, 628 – 638.

Halim, A. F., Afify, M. S., Ahmed, A. F., & Mira, A. S. (2011). The fact about Echinopsine and first isolation of echinorine from *Echinops spinosus L.* *Journal of Environmental Science*, 40, 173–181.

Halliwell, B. (1996). Mechanisms involved in the generation of free radicals. *Pathol. Biol.*, 44, 6-13.

Hamma Si A., Nouri N., Fergani I., Lekhal A., Cheriet S., & Abadi N., Lezzar K., Benlatreche C. (2015). *Biologie Des Espèces Réactives Et Stress Oxydant*, 23(2), 48-53.

Han, X. H., Hong, S. S., Hwang, J. S., Lee, M. K., Hwang, B. Y., & Ro, J. S. (2007). Monoamine oxidase inhibitory components from *Cayratia japonica*. *Arch Pharmacol Res*, 30, 07-13.

Harbone, J. B. (1993). *The flavonoids : Advances in research since 1986*. London, UK : Chapman and Hall. (pp. 676).

Harborne, J. B. (1998). *Phytochemical methods : A guide to modern techniques of plants analysis* (3rd ed.).

He, F., Pan, Q.H., Shi, Y., & Duan, C.Q. (2008). Biosynthesis and genetic regulation of proanthocyanidins in plants. *Molecules*, 13(10), 2674–2703.

Hegazy, M. G. A., et al. (2018). Biological activity of *Echinops spinosus* on inhibition of paracetamol-induced renal inflammation. *Biochemistry and Cell Biology*, 97(2), 176–186.

Herrmann, K. M. (1995). The shikimate pathway : Early steps in the biosynthesis of aromatic compounds. *Plant Cell*, 7, 907-919.

Hubbard, G., Kyle, R. G., Neal, R. D., Marmara, V., Wang, Z., & Dombrowski, S. U. (2018). Promoting sunscreen use and skin self-examination to improve early detection and prevent skin cancer : Quasi-experimental trial of an adolescent psycho-educational intervention. *BMC Public Health*, 18, 666.

Huet, O., & Duranteau, J. (2008). Dysfonction endothéliale : rôle des radicaux libres. *Réanimation*, 17, 387–392.

Hussain, H., Al-Harrasi, A., Abbas, G., Ur Rehman, N., Mabood, F., Ahmed, I., ... & Ali, I. (2013). The genus *Pluchea*: Phytochemistry, traditional uses, and biological activities. *Chemistry & Biodiversity*, 10, 1944–1971.

Hussein, R. A., & El-Anssary, A. A. (2018). *Plants Secondary Metabolites: The Key Drivers of the Pharmacological Actions of Medicinal Plants*. In A. A. El-Anssary (Ed.), *Herbal Medicine*. London, UK : IntechOpen.

Hymetes, A., Iversen, T. H., Rohloff, J., & Erko, B. (2005). Screening of *Echinops ellenbeckii* and *Echinops longisetus* for biological activities and chemical constituents. *Phytomedicine*, 12, 675–679.

I

Idm'hand, E., Msanda, F., & Cherifi, K. (2020). Ethnobotanical study and biodiversity of medicinal plants used in the Tarfaya Province, Morocco. *Acta Ecologica Sinica*, 40(2), 134-144.

Igor, R. V., Vladimir, L., Irina, A., & Roman, P. (2020). ABTS/PP decolorization assay of antioxidant capacity reaction pathways. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 1131.

J

Jacques, B., & André, R. (2004). *Biochimie métabolique*. Paris : Ed ellipses. pp. 217-225.

Jager, T. L., Cockrell, A. E., & Du Plessis, S. S. (2017). Ultraviolet light induced generation of reactive oxygen species. In Z. M. Ijaz (Ed.), *Nanoparticles in the fight against UVB radiation : from drug delivery to prevention* (pp. 5–17). Springer.

Jean-Denis, J.B. (2005). Caractérisation de polyphénols stilbéniques et de dérivés induits ou constitutifs de la vigne impliqué dans sa défense contre l'agent pathogène du mildiou de la vigne, *Plasmopara viticola* (Berk & Curt). Thèse de doctorat en Biochimie, Université de Neuchâtel.

Jeffrey, C. (2007). Compositae : Introduction with key to tribes. In J. J. W. Kadereit, & C. Jeffrey (Eds.), *Flowering plants : Eudicots ; asterales* (Vol. 8, pp. 61–87). Springer.

Jiratchayamaethasakul, C., Ding, Y., Hwang, O., Im, S.-T., Jang, Y., Myung, S.-W., Lee, J. M., Kim, H.-S., Ko, S.-C., & Lee, S.-H. (2020). In vitro screening of elastase, collagenase, hyaluronidase, and tyrosinase inhibitory and antioxidant activities of 22 halophyte plant extracts for novel cosmeceuticals. *Fisheries and Aquatic Sciences*, 23, 6.

Jiratchayamaethasakul, C., Ding, Y., Hwang, O., Im, S.-T., Jang, Y., Myung, S.-W., Lee, J. M., Kim, H.-S., Ko, S.-C., & Lee, S.-H. (2020). In vitro screening of elastase, collagenase,

hyaluronidase, and tyrosinase inhibitory and antioxidant activities of 22 halophyte plant extracts for novel cosmeceuticals. *Fish. Aquat. Sci.*, 23(6), 6.

Juliano, C., & Magrini, G. A. (2017). Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern: A mini-review. *Cosmetics*, 4, 11. [CrossRef]

K

Khanbabaee, K., & van Ree, T. (2001). Tannins : Classification and definition. *Natural Product Reports*, 18, 641-649.

Khedher, O., Moussaoui, Y., & Salem, R. B. (2014). Solvent effects on phenolic contents and antioxidant activities of the *Echinops Spinus* and the *Limoniastrum Monopetalum*. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 5(2), 66–76.

Kitryte, V., Povilaitis, D., Kraujaliene, V., Sulniute, V., Pukalskas, A., & Venskutonis, P. R. (2017). Fractionation of sea buckthorn pomace and seeds into valuable components by using high pressure and enzyme-assisted extraction methods. *LWT - Food Science and Technology*, 85, 534-538.

Koechlin-Ramonatxo, C. (2006). Oxygène, stress oxydant et suppléments antioxydantes ou un aspect différent de la nutrition dans les maladies respiratoires. *Nutr. Clin. Métabolisme*, 20, 165–177.

Kohen, R., & Nyska, A. (2002). Oxidation of biological systems: Oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions and methods for their quantification. *Toxicol. Pathol.*, 30, 620-650.

Koleckar, V., Kubikova, K., Rehakova, Z., Kuca, K., Jun, D., Jahodar, L., & Opletal, L. (2008). Condensed and hydrolysable tannins as antioxidants influencing health. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 8, 436-447.

Koleva, V., & Simeonov, E. (2014). Solid-liquid extraction of phenolic and flavonoid compounds from *Cotinus coggygia* and concentration by nanofiltration. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 28(4), 545-551.

Krisa, S., Waffo Tegu, P., Decendit, A., & Deffieux, G. (1997). Production, purification et activité biologique des picéides (stilbènes) extraits de cultures.

Ksouri, R., Megdiche, W., Falleh, H., Trabelsi, N., Boulaaba, M., Smaoui, A., & Abdelly, C. (2008). Influence of biological, environmental and technical factors on phenolic content and antioxidant activities of Tunisian halophytes. *Comptes Rendus Biologies*, 331, 865–873.

L

Lafay, S., & Gil-Izquierdo, A. (2008). Bioavailability of phenolic acids. *Phytochem Rev*, 7, 301–311.

Lagnika, L. (2005). Etude phytochimique et activité biologique de substances naturelles isolées de plantes béninoises (Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg).

Lahsissene, H., Kahouadji, A., Tidjane, M., & Hseini, S. (2009). Catalogue des plantes médicinales utilisées dans la région de Zaer (Maroc occidental). *Lejeunia*, 186, 8.

Lecher, J.C., Diep, N., Krug, P.W., & Hilliard, J.K. (2019). Genistein has antiviral activity against herpes B virus and acts synergistically with antiviral treatments to reduce effective dose. *Viruses*, 11, 499.

Lefahal, M., Zaabat, N., Ayad, R., Makhloufi, E. H., Djarri, L., Benahmed, M., Laouer, H., ... Akkal, S. (2018). In vitro assessment of total phenolic and flavonoid contents, antioxidant and photoprotective activities of crude methanolic extract of aerial parts of *Capnophyllum peregrinum* (L.) Lange (Apiaceae) growing in Algeria. *Medicines*, 5(2), 26.

Leger, C. (2006). Antioxydants d'origine alimentaire : diversité, modes d'action antioxydante, interactions. *Ol Corps Gras Lipides*, 13, 59-69.

Lehout, R., & Laib, M. (2015). Comparaison de trois méthodes d'extraction des composés phénoliques et des flavonoïdes à partir de la plante médicinale : *Artemisia herba-alba* Asso. Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master, Université des Frères Mentouri Constantine.

Lekha, P. K., & Lonsane, B. K. (1997). Production and application of tannin acyl hydrolase : state of the art. *Adv Appl Microbiol*, 44, 215-60.

Li, L., Chong, L., Huang, T., Ma, Y., Li, Y., & Ding, H. (2023). Natural products and extracts from plants as natural UV filters for sunscreens : A review. 6, 183–195.

Lievre, M., Marichy, J., Baux, S., Foyatier, J. L., & Perrot, J. (1992). Controlled study of three ointments for the local management of 2nd and 3rd degree burns. *Clinical Trials Meta-Analysis*, 28(1), 9-12.

Liu, R. H. (2013). Health-promoting components of fruits and vegetables in the diet. *Adv Nutr Int Rev J*, 4, 384S–392S.

Lohani, A., Arun, K. M., & Anurag, V. (2019). Cosmeceutical potential of geranium and calendula essential oil: Determination of antioxidant activity and in vitro sun protection factor. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 18(2), 550-557.

Lubbe, A., & Verpoorte, R. (2011). Cultivation of medicinal and aromatic plants for specialty industrial materials. *Industrial Crops and Products*, 34, 785–801.

M

Mabberley, D. J. (2017). *Mabberley's plant-book* (4th ed.). Cambridge University Press.

Madani, S., Mouyeta, F. Z., Benziane, M., & Cherie, A. (2012). Traditional use of medicinal plants in a city at steppic character (M'sila, Algeria). *Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research*, 2(2), 31-35.

Mahmoudi, S., Khali, M., & Mahmoudi, N. (2013). Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (*Cynara scolymus* L.), 09, 35–40.

Males Z., Medic-Saric M, (2001). Optimization of TLC analysis of flavonoids and phenolic acids of *Helleborus atrorubens*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 24 : 253-359.

Mansur, J. de S., Breder, M. N., Mansur, M. C., & Azulay, R. D. (1986). [Determination of sun protection factor by spectrophotometry] Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria.

Marla, S.S., Lee, J., & Groves, J.T. (1997). Peroxynitrite rapidly permeates phospholipid membranes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 94, 14243-14248.

Martini, M.-C. (2011). *Introduction à la dermopharmacie et à la cosmétologie* (3ème édition). Paris : Lavoisier, Chapitre 1, « Législation », 1-12.

Mattera, R., Benvenuto, M., Giganti, M.G., Tresoldi, I., Pluchinotta, F.R., Bergante, S., Tettamanti, G., Masuelli, L., Manzari, V., Modesti, A., et al. (2017). Effects of Polyphenols on Oxidative Stress-Mediated Injury in Cardiomyocytes. *Nutrients*, 9, 523.

Meddour, R., & Meddour-Sahar, O. (2016). Medicinal plants and their traditional uses in Kabylia (Tizi Ouzou, Algeria). *Arabian Journal of Medicinal and Aromatic Plants*, 1(2), 137-151.

Merck, E. (1980). Révélateurs pour la chromatographie en couche mince et sur papier. Darmstadt : 153 p.

Mérillon, J.M., Fauconneau, B., Waffo Teguo, P., Barrier, L., Vercauteren, J., & Huguet, F. (1997). Antioxidant activity of the stilbene Astringin, newly extracted from *Vitis vinifera* cell cultures. *Clin. Chem.*, 43, 1092-1093.

Meusel, H., & Jäger, E. J. (1992). Vergleichende Chorologie der zentraleuropäischen Flora. Gustav Fischer Verlag.

Miller, N. J., Sampson, J., Candeias, L. P., Bramley, P. M., & Rice-Evans, C. A. (1996). Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Lett.*, 384, 240–242. [CrossRef]

Moharram, H., & Youssef, M. (2014). Methods for determining the antioxidant activity: A review. *Alex. J. Food Sci. Technol.*, 11, 31–42.

Morena, M., Cristol, J., Bosc, J., Tetta, C., Forret, G., Leger, C.L., Delcourt, C., Papoz, L., Descomps, B., & Canaud, B. (2002). Convective and diffusive losses of vitamin C during hemodiafiltration session : A contributive factor to oxidative stress in hemodialysis patients. *Nephrol. Dial. Transplant.*, 17, 1–6.

Muanda, F.N. (2010). Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques. Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, p. 60.

Mukherjee, P. K., Maity, N., & Nema, N. K. (2011). Bioactive compounds from natural resources against skin aging. *Phytomedicine*, 19, 64-73.

Munteanu, I. G., & Apetrei, C. (2021). Analytical methods used in determining antioxidant activity : A review. *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 3380.

Murkovic, M. (2003). Phenolic compounds. In B. Caballero, P. Finglas, & F. Toldra (Eds.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 4507–4514). San Diego : Academic Press.

Mussatto, S. I., Ballesteros, L. F., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Separation and Purification Technology*, 83(15), 173-179.

N

Narayana, K. R., Reddy, M. S., Chaluvadi, M. R., & Krishna, D. R. (2001). Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential. *Indian Journal of Pharmacology*, 33, 2-16.

Ndlovu, G., Fouche, G., Tselanyane, M., Cordier, W., & Steenkamp, V. (2013). In vitro determination of the anti-aging potential of four southern African medicinal plants. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 13, 304.

Nunes, A. R., Rodrigues, A. L. M., de Queiróz, D. B., Vieira, I. G. P., Neto, J. F. C., Junior, J. T. C., Tintino, S. R., Morais, S. M. de, & Coutinho, H. D. M. (2018). Fruits of selected wild and cultivated Andean plants as sources of potential compounds with antioxidant and anti-aging activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*.

O

Ortega-Moo, C., Garza, J., & Vargas, R. (2016). The substituent effect on the antioxidant capacity of catechols and resorcinols. *Theor Chem Acc*, 135, 177.

Osterwalder, U., & Herzog, B. (2009). Sun protection factors: Worldwide confusion. *British Journal of Dermatology*, 161, 13–24.

P

Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: An overview. *Journal of Nutritional Science*, 5, e47. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>

Pandey, K.B., & Rizvi, S.I. (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxid. Med. Cell. Longev.*, 2(5), 270–278.

Parus, A. (2013). Antioxidant and pharmacological properties of phenolic acids. *Postępy Fitoter.*, 1, 48–53.

Patel, K., Panchal, N., & Ingle, P. (2019). Techniques adopted for extraction of natural products: Extraction methods—Maceration, Percolation, Soxhlet Extraction, Turbo distillation, Supercritical Fluid Extraction. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, 6, 1–12.

Peñarrieta, J. M., Tejada, L., Mollinedo, P., Vila, J. L., & Bravo, J. A. (2014). Phenolic compounds in food. *Boliv Chem J*, 31, 68–81.

Pimentel-Moral, S., Borrás-Linares, I., Lozano-Sánchez, J., Arraéz-Roman, D., Martínez-Ferez, A., & Segura-Carretero, A. (2019). Supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from *Hibiscus sabdariffa*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 147, 213–221.

Pincemail, J., Bonjean, K., Cayeux, K., & Defraigne, J.-O. (2002). Mécanismes physiologiques de la défense antioxydante. *Nutr. Clin. Métabolisme*, 16, 233–239.

Polonini, H. C., Raposo, N. R. B., & Brandão, M. A. (2011). Photoprotecteurs naturels dans le contexte de la santé publique brésilienne. *Revista de APS*, 14, 216–233.

Porro, C., Cianciulli, A., Trotta, T., Lofrumento, D.D., & Panaro, M.A. (2019). Curcumin regulates anti-inflammatory responses by JAK/STAT/SOCS signaling pathway in BV-2 microglial cells. *Biology*, 8, 51.

Purwar, R. (2019). Antimicrobial textiles. In S. Islam & B.S. Butola (Eds.), *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* (pp. 281–306). Elsevier Science.

R

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9–10), 1231–1237.

Redouan, F. Z., Cheikh, Y., Crisafulli, A., Picone, R. M., Boutahar, A., Gargiulo, G. M., & Merzouki, A. (2023). Application of ethnobotanical indices for ethnopharmacology and ethnobotany of the family Lamiaceae used by population in National Talassemtane Park (North of Morocco). *Ethnobotany Research and Applications*, 25, 65.

Reis Giada, M. L. (2013). Food phenolic compounds : Main classes, sources and their antioxidant power. In J. A. Morales-Gonzalez (Ed.), *Oxidative Stress and Chronic Degenerative Diseases—A Role for Antioxidants* (pp. 87–112). London, UK : IntechOpen.

Renaud, & Colin. (1934). Thfat al –ahbab/Glossaire de la matière medicale marocaine (Publ. de l'inst. des hautes etudes marocaines, 24). Paris.

Rimbau, V., Cerdan, C., Vila, R., & Iglesias, J. (1999). Anti-inflammatory activity of some extracts from plants used in the traditional medicine of North-African countries. *Phytotherapy Research*, 13, 128–132.

Rittié, L., & Fisher, G. J. (2002). UV-light-induced signal cascades and skin aging. *Ageing Research Reviews*, 1, 705-720.

Rosa, L. A., Moreno-Escamilla, J. O., Rodrigo-García, J., & Alvarez-Parrilla, E. (2018). Phenolic compounds. In E. Yahia & A. Carrillo-López (Eds.), *Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables* (pp. 253–271). Elsevier Inc.

Rosholt, A. P. (2011). Regulatory perspective of natural and organic cosmetic products. In D. Nava & K. Lambros (Eds.), *Formulating, Packaging, and Marketing of Natural Cosmetic Products*, 1st ed. (pp. 49–65). Hoboken, NJ : John Wiley & Sons. [CrossRef]

Roussel, A.-M., Nève, J., & Hininger, I. (2005). Antioxydants et nutrition. In P. Lavoisier (Ed.), *Radicaux libres et stress oxydant. Aspects biologiques et pathologiques*.

S

Sakagami, H., Hashimoto, K., Suzuki, F., Ogiwara, T., Satoh, K., Ito, H., Hatano, T., Takashi, Y., & Fujisawa, S. (2005). Molecular requirements of lignin-carbohydrate complexes for expression of unique biological activities. *Phytochemistry*, 66, 2108-2120.

Sarni-Manchado, P., & Cheynier, V. (2006). Les polyphénols en agroalimentaire. Ed Lavoisier. (pp. 2-10).

Scalbert, A., & Williamson, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *J. Nutr.*, 130, 2073-2085.

Sies H., (1997). Antioxidant in disease mechanisms and therapy, *Advances in Pharmacology*, Academic Press, New York, 38.

Sies, H. (1991). Oxidative stress: From basic research to clinical application. *Am. J. Med.*, 91, 31S-38S.

Small, G.W., Siddarth, P., Li, Z., Miller, J.K., Ercoli, L., Emerson, N.D., Martinez, J., Wong, K.-P., Liu, J., Merrill, A.D., et al. (2018). Memory and brain amyloid and Tau effects of a bioavailable form of curcumin in non-demented adults: A double-blind, placebo-controlled 18-month trial. *Am. J. Geriatr. Psychiatry*, 26, 266–277.

Smeriglio, A., Barreca, D., Bellocco, E., & Trombetta, D. (2017). Proanthocyanidins and hydrolysable tannins: Occurrence, dietary intake and pharmacological effects. *Br. J. Pharmacol.*, 174(11), 1244–1262.

Strobel, N.A., Fassett, R.G., Marsh, S.A., & Coombes, J.S. (2011). Oxidative stress biomarkers as predictors of cardiovascular disease. *Int. J. Cardiol.*, 147, 191–201.

Shiota, M., Yokomizo, A., & Naito, S. (2014). Oxidative Stress and Prostate Cancer. In V. Preedy (Ed.), *Cancer* (pp. 15–22). San Diego: Academic Press.

Sadeer, N., Montesano, D., Albrizio, S., Zengin, G., & Mahomoodally, M. F. (2022). 709

Svetaz, L., Zuljan, F., Derita, M., Petenatti, E., Tamayo, G., Cáceres, A., Cechinel Filho, V., Giménez, A., Pinzón, R., Zacchino, S. A., & Gupta, M. (2010). Value of the ethnomedical information for the discovery of plants with antifungal properties: A survey among seven Latin American countries. *J. Ethnopharmacol.*, 127, 137–158.

Solano, F. (2020). Photoprotection and skin pigmentation: Melanin-related molecules and some other new agents obtained from natural sources. 25, 1537.

Santos, E. P., Freitas, Z. M., Souza, A., & Garcia, S. (1999). In vitro and in vivo determinations of sun protection factors of sunscreen lotions with octyl methoxycinnamate. *Journal of Cosmetology*, 14(2), 63–71.

Sun, B., Richardo-da-Silvia, J. M., & Spranger, I. (1998). Critical factors of vanillin assay for catechins and proanthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4267–4274.

Schalka, S., & Reis, V. M. S. (2011). An bras dermatol. Sun protection factor: Meaning and controversies, 86(3), 507-715.

Singh, M., Arseneault, M., Sanderson, T., Murthy, V., & Ramassamy, C. (2008). Challenges for Research on Polyphenols from Foods in Alzheimer's Disease : Bioavailability, Metabolism, and Cellular and Molecular Mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13), 5371-5383.

Sirerol, J. A., Rodríguez, M. L., Mena, S., Asensi, M. A., Estrela, J. M., & Ortega, A. L. (2016). Role of natural stilbenes in the prevention of cancer. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016, 3128951.

Srivibulkovit, K., Nouanthavong, S., & Sameenoi, Y. (2018). Paper-based DPPH Assay for Antioxidant Activity Analysis. *Analytical Sciences*, 34(7), 795-800.

Stanciauskaite, M., Marksa, M., Rimkiene, L., & Ramanauskiene, K. (2022). Evaluation of Chemical Composition, Sun Protection Factor and Antioxidant Activity of Lithuanian Propolis and Its Plant Precursors. *Plants*, 11(24), 3558.

Smith-Hall, C., Larsen, H. O., & Pouliot, M. (2012). People, plants and health: A conceptual framework for assessing changes in medicinal plant consumption. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 8, 43.

Sies, H., Stahl, W., & Sundquist, A. R. (1992). Antioxidant functions of vitamins. *Vitamins & Hormones*, 47, 23-74.

Salminen, J-P., & Karonen, M. (2011). Chemical ecology of tannins and other phenolics: We need a change in approach. *Functional Ecology*, 25, 325–338.

Snyder L.R., (1978). Classification of the Solvent Properties of Common Liquids. *Chromatography Science*, 16 : 223-234.

T

Taibur, R., Ismail, H., Towhidul Islam, M.M., & Haossain Uddin, S. (2012). Oxidative stress and human health. *Adv. Biosci. Biotechnol.*, 3, 997-1019.

Tyagi, N., Srivastava, S. K., Arora, S., Omar, Y., Ijaz, Z. M., AL-Ghadhban, A., ... & Srivastava, K. D. (2016). Comparative analysis of the relative potential of silver, zinc-oxide

and titanium-dioxide nanoparticles against UVB-induced DNA damage for the prevention of skin carcinogenesis. *Cancer Letters*, 383(1), 53–61.

Trabelsi, N., Megdiche, W., Ksouri, R., Falleh, H., Oueslati, S., Bourgou, S., ... Abdelly, C. (2010). Solvent effects on phenolic contents and biological activities of the halophyte *Limoniastrum monopetalum* leaves. *LWT, Food Science and Technology*, 43, 632–639.

Thérond, P., & Bonnefont-Rousselot, D. (2005). Systèmes antioxydants endogènes. In P. Lavoisier (Ed.), *Radicaux libres et stress oxydant. Aspects biologiques et pathologiques*.

Telli, A., Esnault, M.-A., & Ould El Hadj Khelil, A. (2016). An ethnopharmacological survey of plants used in traditional diabetes treatment in south-eastern Algeria (Ouargla province). *Journal of Arid Environments*, 127, 82-92.

V

Vasiljević, D., & Bojović, L. (2018). Produits cosmétiques biologiques et naturels - dans quelle mesure sont-ils réellement sûrs ? 68, 990–1008.

Vermeris, W., & Nicholson, R. (2006). *Phenolic compound biochemistry*. Springer (2nd ed.), 385 p.

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. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 39(1), 44-84.

Vuolo, M. M., Lima, V. S., & Maróstica-Junior, M. R. (2018). Phenolic compounds: Structure, classification, and antioxidant power. In M. R. Segura-Campos (Ed.), *Bioactive Compounds: Health Benefits and Potential Applications* (pp. 33–50). Elsevier Inc.

W

Wargala, E., Sławska, M., Zalewska, A., & Toporowska, M. (2021). Health effects of dyes, minerals, and vitamins used in cosmetics. *Women*, 1, 223–237.

Wang, G., Qin, J., Cheng, X., Shen, Y., Shan, L., Jin, H., & Zhang, W. (2014). Inula sesquiterpenoids: Structural diversity, cytotoxicity and anti-tumor activity. *Shanghai Jiao Tong University, School of Pharmacy*. 23(3), 317-345.

Wagner, H., & Bladt, S. (1996). Plant drug analysis: A thin layer chromatography atlas (2nd ed.). Springer, 385 p.

Z

Zhang, Y., Cai, P., Cheng, G., & Zhang, Y. (2022). A Brief Review of Phenolic Compounds Identified from Plants: Their Extraction, Analysis, and Biological Activity. *1*, 1–14.

Zhu, X., Li, N., Wang, Y., et al. (2017). Protective effects of quercetin on UVB irradiation-induced cytotoxicity through ROS clearance in keratinocyte cells. *Oncol. Rep.*, 37, 209–218.

Annexes

Annexe 01

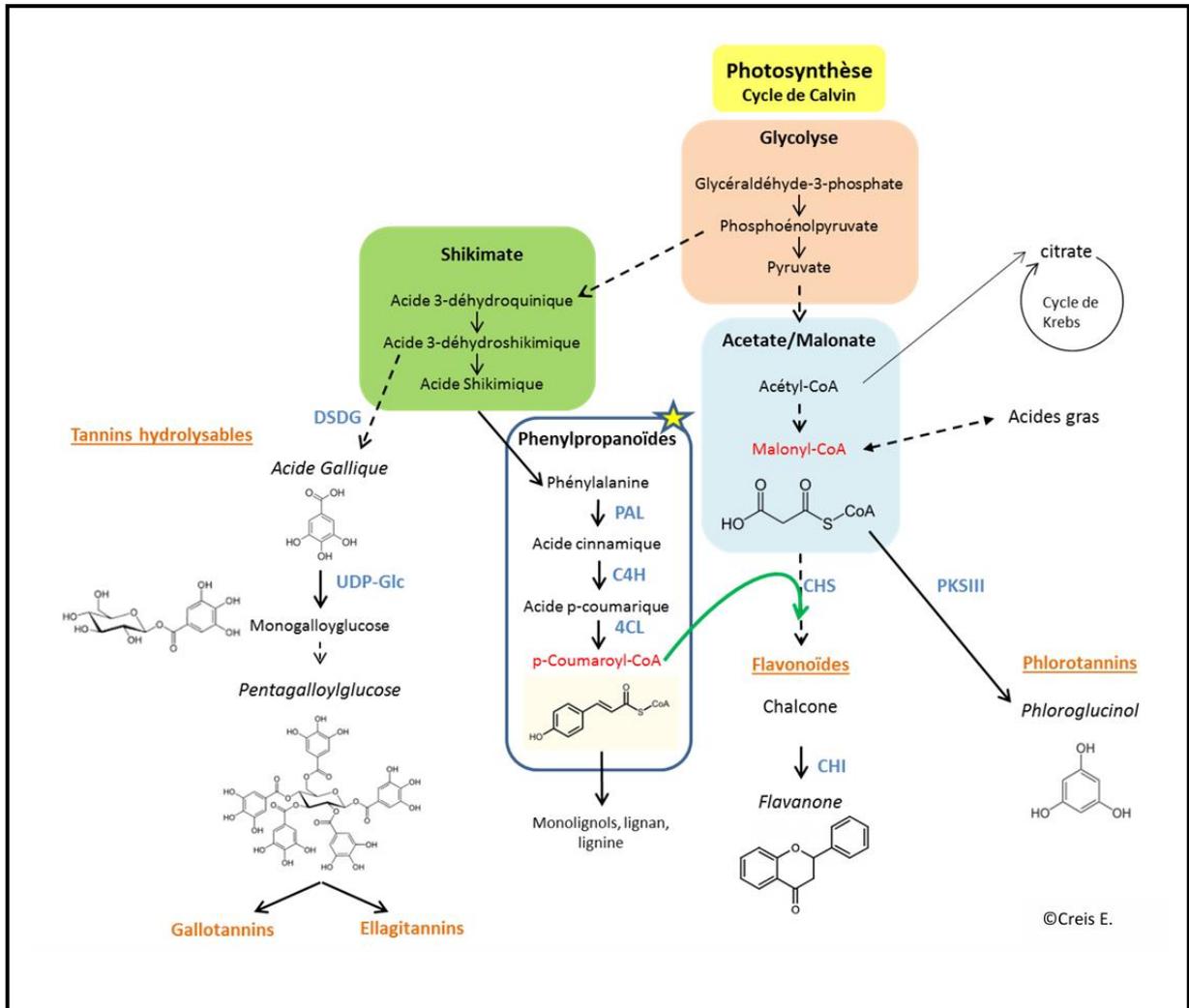


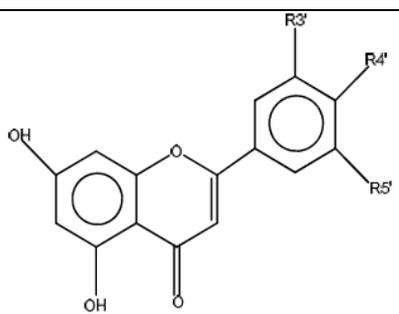
Figure 1-1: Principales voies de biosynthèse des composés phénoliques chez les végétaux (Salminen et Karonen 2011).

1. Les sous-classes de flavonoïdes :

a. Les flavones :

Les flavones, qui contiennent un groupe carbonyle en C₄, une double liaison entre C₂ et C₃ et un cycle B lié à C₂ (**tableau 1-1**), représentent les structures flavonoïdes les plus basiques. L'apigénine, la lutéoline et leurs glycosides sont les flavones les plus abondantes dans les fruits et légumes (**Rosa et al., 2018**).

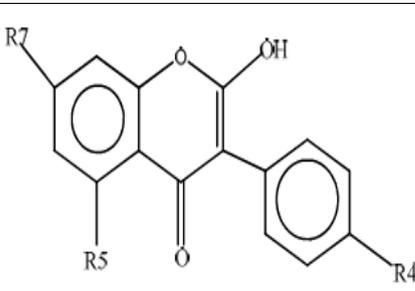
Tableau 1-1 : Structure des Flavones (Narayana et al., 2001).

Classe	Structure chimique	R3'	R4'	R5'	Exemple
Flavones		H	OH	H	Apigénine
		OH	OH	H	Lutéoline
		OH	OCH ₃	H	Diosmétine

b. Les isoflavones :

Les isoflavones sont des flavones dont le cycle B est connecté à C₃ (**tableau 1-2**). Ce sont des composés phytoestrogéniques présents dans les légumineuses. La génistéine et la daidzéine sont les principaux membres (**Carocho et Ferreira, 2013**).

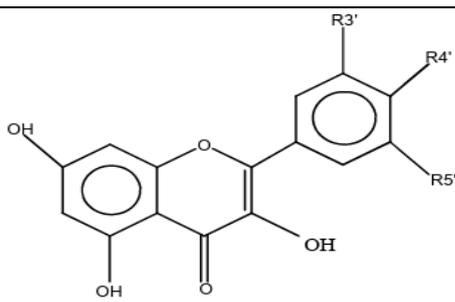
Tableau 1-2 : Structure des Isoflavones (Narayana et al., 2001).

Classe	Structure chimique	R5	R7	R4'	Exemple
Isoflavones		OH	OH	OH	Genistéine
		H	O-Glu	OH	Diadézine

c. Les flavonols :

Les flavonols sont des flavones hydroxylées en C3 (**tableau 1- 3**) et ils représentent les flavonoïdes les plus nombreux dans les fruits (cerises, raisins, abricots) et légumes, le vin rouge, le chocolat et divers types de thé. Les principaux composés de cette sous-classe sont la myricétine, la quercétine et le kaempférol (**Bhuyan et Basu, 2017 ; Rosa et al., 2018**).

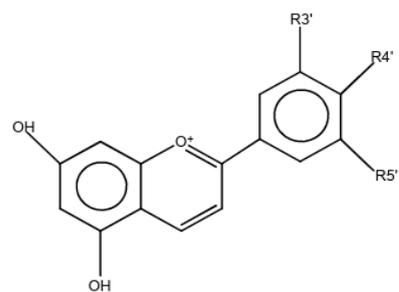
Tableau 1- 3 : Structure des Flavonols (Narayana K.R et al., 2001).

Classe	Structure chimique	R3'	R4'	R5'	Exemple
Flavonols		H	OH	H	Kaempférol
		OH	OH	H	Quercétine
		OH	OH	OH	Myrecétine

d. Les anthocyanes :

Les anthocyanes sont des pigments hydrosolubles qui donnent aux légumes des couleurs bleues, violettes et rouges. Les plus courants sont la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la pélargonidine, la pétunidine et la péonidine (**tableau 1- 4**) (**Vuolo et al., 2018**).

Tableau 1- 4 : Structure des Anthocyanidines (Narayana et al., 2001).

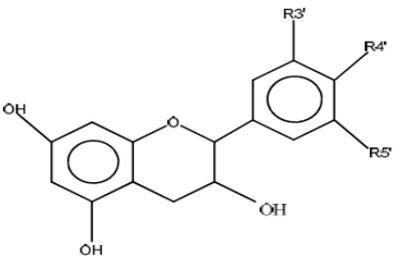
Classe	Structure chimique	R3'	R4'	R5'	Exemple
Anthocya -nidines		H	OH	H	Pelargonidine
		OH	OH	H	Cyanidine
		OH	OH	OH	Delphénidine

e. Les flavanols :

Les flavanols constituent une sous-classe complexe et leurs composés prédominants sont la catéchine (**tableau 1- 5**), l'épicatéchine, la gallocatéchine, l'épigallocatéchine, leurs 3-O-gallates, les polymères et les oligomères. Ils contribuent à l'astringence, à l'amertume, à l'acidité, à la viscosité salivaire, à la formation d'arômes et de couleurs dans les aliments (**Carocho et Ferreira, 2013**).

Les proanthocyanidines sont des flavanols oligomères mais leur forme polymère est appelée tanins condensés (**Rosa et al., 2018**).

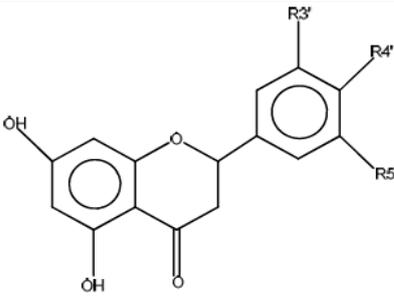
Tableau 1- 5 : Structure des Flavanols (**Narayana et al., 2001**).

Classe	Structure chimique	R3'	R4'	R5'	Exemple
Flavanols		OH	OH	H	Catéchine

f. Les flavanones :

La présence des flavanones est limitée, principalement dans les agrumes. L'hésperidine est responsable du goût aigre du jus d'orange tandis que la naringine possède un goût plus sucré (**tableau 1- 6**) (**Carocho et Ferreira, 2013**).

Tableau 1- 6 : Structure des Flavanones (**Narayana et al., 2001**).

Classe	Structure chimique	R3'	R4'	R5'	Exemple
Flavanones		H	OH	H	Naringénine
		OH	OH	H	Eriodictyol

2. Les deux principaux groupes des tanins (Fraga-Corral et al., 2020):

a. Les tanins hydrolysables :

Les tanins hydrolysables sont des composés contenant un noyau central de glucose ou d'un autre polyol estérifié avec de l'acide gallique, également appelés gallotanins (**figure 02**), ou avec de l'acide hexahydroxydiphénique, également appelé ellagitanins. La grande variété de structures de ces composés est due aux nombreuses possibilités de formation de liaisons oxydatives. Les réactions d'oxydation intermoléculaire donnent naissance à de nombreux composés oligomères ayant un poids moléculaire compris entre 2 000 et 5 000 Dalton (**Khanbabaee et van Ree, 2001**).

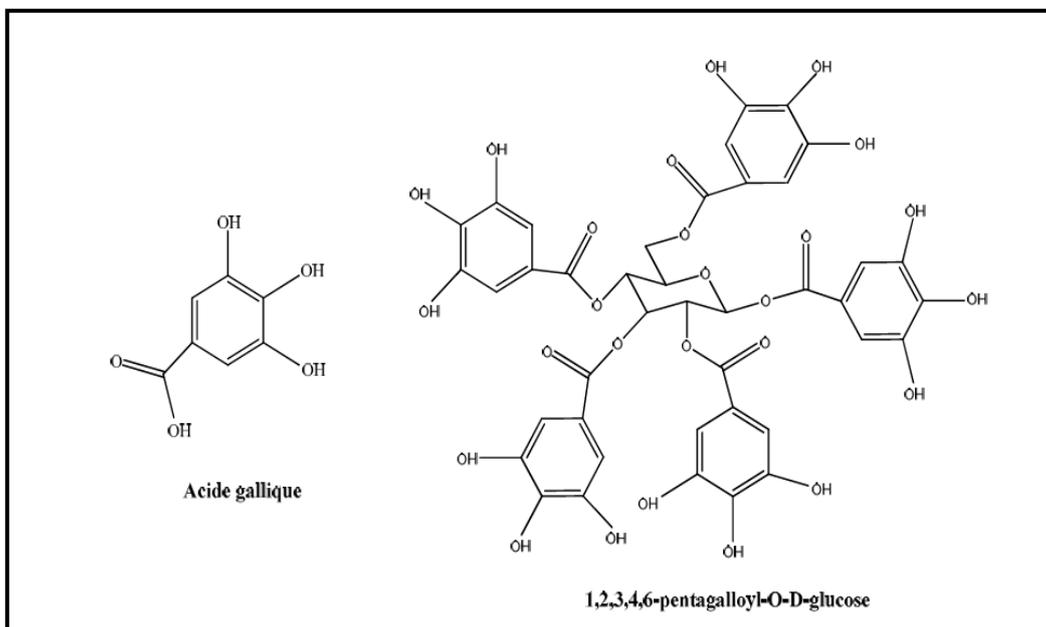


Figure 1- 2 : Structure des tanins hydrolysables (cas d'un tanin gallique) (**Bruneton, 2009**).

a. Les tanins condensés :

Les tanins condensés sont des oligomères ou des polymères de flavan-3-ol liés par une liaison carbone interflavane (**figure 03**). Ils sont également appelés proanthocyanidines car ils sont décomposés en anthocyanidines par réaction d'oxydation catalysée par un acide lors du chauffage dans des solutions d'alcool acide (**Koleckar et al., 2008**).

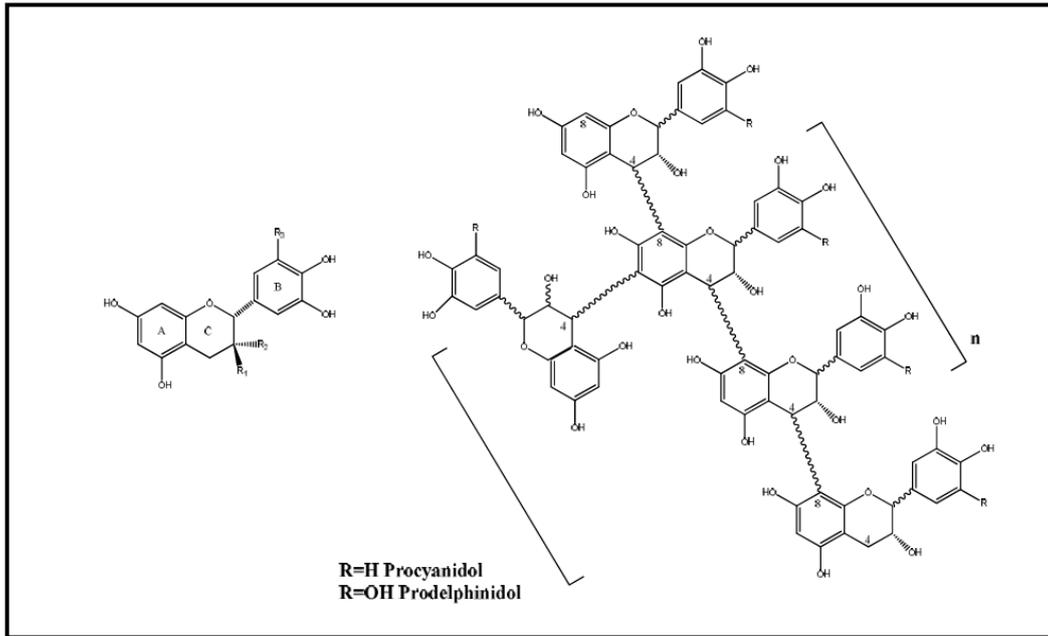


Figure 1- 3 : Structure des tanins condensés (cas de tanins condensés à base de Flavan-3-ols)
(Bruneton, 2009).

3. Différentes méthodes d'extraction de composés phénoliques :

Tableau 1- 7 : Comparaison de différentes méthodes d'extraction de composés phénoliques.

Méthode	Avantages	Désavantages	Facteurs affectant	Déjà utilisée dans l'extraction de	Références
SLE	Simple, bien établi et largement utilisé, Peut être facilement appliqué à l'échelle industrielle.	Consommation élevée de solvants, Temps d'extraction long.	Solvants, Rapport liquide/solide (L/S), temps d'extraction, température, mode d'agitation, matières végétales utilisées et taille de la poudre végétale.	Catéchine, Acide syringique, acide p-coumarique.	(Koleva et Simeonov, 2014)
UAE	Facile à exécuter, utilise du matériel peu coûteux, consomme moins de solvants, extraction rapide, bon rendement d'extraction, faibles impacts sur l'environnement.	Génération de radicaux hydroxyyles en excès pouvant provoquer une dégradation des composés actifs.	Solvants, Rapport liquide/solide (L/S), matières végétales, propriétés ultrasoniques, temps d'extraction et température.	Acide gallique, rutine et pro-anthocyanidine.	(Ameer et al., 2017)
SFE	Haute sélectivité, solvant plus sûr et moins cher, conditions d'extraction facilement contrôlées, basse température de fonctionnement, Respect de l'environnement, séparation facile du solvant des solutés.	Faible rendement total, ne convient pas à l'extraction de composés actifs polaires.	Pression, température, co-solvants, débit de solvant, temps et matières végétales.	Acide gallique anthocyanique et acide proto-catéchique.	(Pimentel-Moral et al., 2019)
MAE	Temps d'extraction court, faible consommation de solvant.	Dégradation des composés thermiquement sensibles.	Solvants, Rapport liquide/solide (L/S), puissance micro-ondes, température, temps d'extraction et matières végétales.	Acide 3-caféoylquinique, acide 5-caféoylquinique, acide ellagique et acide férulique.	(Dahmoune et al., 2015)
EAE	Sécuritaire et écologique, ne nécessite pas d'équipement complexe.	Temps d'extraction long, faible efficacité.	Type et concentration de l'enzyme, température, pH, solvants, temps d'extraction et concentration du substrat.	Pro-anthocyanidine naringine hespéridine.	(Kitryte et al., 2017)

Extraction solide-liquide (SLE) ; Extraction assistée par ultrasons (UAE) ; Extraction par fluide supercritique (SFE)

Extraction assistée par micro-ondes (MAE) ; Extraction liquide pressurisée (PLE) ; Extraction assistée par enzyme (EAE).

Tableau 1 -8 : Liste des plantes médicinales utilisées traditionnellement en dermato cosmétologie.

Nom scientifique	Nom vernaculaire	La photo	Usage	Pièces utilisées	Mode de préparation	Références
<i>Calendula arvensis</i> <i>M.Bieb</i>	Jemmra		Brûlures, varices, eczéma, champignons, verrues et plaies	Capitule	Décoction	(Lievre et al., 1992)
<i>Prunus amygdalus</i> <i>var. Dulcis</i>	Louz		Allergie de la peau	Fruits	À l'état brut	(Esfahlan et al., 2010)
<i>Haloxylon scoparium</i> <i>Pomel</i>	Remth		Allergie, maladies de la peau	Parties aériennes	Décoction, infusion, poudre	(Telli et al., 2016)
<i>Trigonella fenum graecum</i> L.	Helba		Infection de la peau, acné, coloration des cheveux et chute de cheveux	Graines	Décoction, tisane, poudre	(Sarri et al., 2014)

<i>Anthemis arvensis.L.</i>	Baboundj		Blanchiment de la peau, les cernes, chute de cheveux	Fleurs	Décoction, tisane, fumigation	(Sarri et al., 2014)
<i>Vicia faba L</i>	Foul		Allergie, nettoyant et épurateur, cicatrisation des plaies	Graines	Décoction	(Meddour et Meddour-Sahar., 2016)
<i>Thapsia garganica L</i>	Bounafaàe		Irritant pour la peau, eczéma	Parties aériennes Racines	Poudre	Christens en et al., 1982)
<i>Lavandula officinalis Chaix.</i>	El khouzama		Cicatrisation des plaies, eczéma, anti-sudorifique	Parties aériennes	Décoction, tisane, poudre	(Sarri et al., 2014)
<i>Ocimum basilicum L</i>	Lhbaq		Chute de cheveux, infection de la peau	Feuilles Fleurs	Décoction, Poudre	(Redouan, 2023)

<i>Juniperus phoenicea L</i>	Aaràar		Maladies de la peau, eczéma	Partie aérienne	Infusion, décoction,	(Asgarpan ah et Roohi, 2012)
<i>Jasminum officinale Linn</i>	Al-yasmin		Rides, acné, cicatrisation des plaies, ongles fragiles	Feuilles Plante entière	Huile	(Bellakhdar, 1997)
<i>Glycine max L</i>	Soja		Soins de la peau, anti-âge	Graines	Poudre, Huile	(Ajjoun et al., 2022)
<i>Glycyrrhiza glabra L</i>	Arq essous		Éclaircissant, soins de la peau, soins des dents	Racines	Décoction, tisane, poudre	(Sarri et al., 2014)
<i>Crocus sativus L</i>	Zaâfran		Éclaircissant, cicatrisation des plaies	Fleurs	Infusion, Poudre	(Idm'hand et al., 2020)

<i>Cinnamomum cassia</i> L	L'qarfa		Anti-âge, éclaircissant, acné, infection de la peau	L'écorce	Poudre, Huile	(Akbli et al., 2016)
<i>Linum usitatissimum</i> L	Zeriêet el kettan		Allergie, soins du visage, chute de cheveux	Graines	Infusion, pâte, poudre	(Benarba, 2016)
<i>Myrtus communis</i> L	Rihan		Eczéma, maladie de peau	Feuilles	Poudre, décoction	(Sarri et al., 2014)
<i>Lygeum spartum</i> L	Sennagh		Mycose du visage	Feuilles	Pommade	(Yabrir et al., 2018)
<i>Sesamum indicum</i> L	Djeldjlane		Hydratation, rides, pellicules et favorise la croissance des cheveux	Graines	Poudre	(Sarri et al., 2014)

<p><i>Peganum harmala L</i></p>	<p>Harmel</p>		<p>Pellicules et favorise la croissance des cheveux, eczéma</p>	<p>Graines Parties aériennes</p>	<p>Infusion, décoction, poudre</p>	<p>(Aburjai et al., 2007)</p>
---------------------------------	---------------	---	---	--	--	--

Annexe 02 :

Tableau 2 – 1 : Facteur de protection solaire (SPF), teneur totale en composés phénoliques, teneur totale en flavonoïdes et activités antioxydante DPPH (l'inverse de IC50) des extraits de hydrométhanoliques de certaines plantes (**Benabdallah, 2021**)

Espèces	Extrait	Flavonoïdes (µg QE/mg)	DPPH 1/IC50 (ml/µg)	ABTS 1/CI50 (ml/µg)	SPF (à 2 mg/ml)
<i>Pistacia atlantica Desf</i>	Hydro-méthanolique	0,775 ± 0,01	0,17 ± 16,66	0,28 ± 20	44,43 ± 2,17
<i>Lavandula antineae</i>		0,587 ± 0,003	0,05 ± 14,28	0,99 ± 0,87	46,54 ± 0,65
<i>Thymus algeriensis</i>		0,339 ± 0,001	0,05 ± 2,38	0,08 ± 5	47,21 ± 0,83
<i>Marrubium alysson</i>		0,225 ± 0,007	0,02 ± 0,5	0,02 ± 0,46	28,55 ± 3,08
<i>Jasminum fruticans</i>		0,252 ± 0,002	0,01 ± 0,46	0,01 ± 0,26	48,08 ± 0,50

Tableau 2 – 2 : Facteur de protection solaire (SPF), teneur totale en composés phénoliques, teneur totale en flavonoïdes et activités antioxydante DPPH (l'inverse de IC50) des extraits de éthanoliques de certaines plantes (**Nunes et al., 2018**).

Espèces	Extrait	Flavonoïdes (µg QE/mg)	Polyphénols totaux (µg GAE/mg)	DPPH 1/CI50 (ml/µg)	SPF (à 0,2 mg/ml)
<i>Amburana cearenses</i> (écorce)	Éthanolique	1,90 ± 0,04	32,99 ± 1,15	0,01 ± 1,08	17,60
<i>Amburana cearenses</i> (feuilles)		2,49 ± 0,02	17,70 ± 1,57	0,01 ± 2,70	12,21
<i>Aspidosperma cuspa</i>		6,89 ± 0,08	3,77 ± 4,36	0,02 ± 1,56	12,88
<i>Aspidosperma pyrifolium</i>		2,41 ± 0,07	22,54 ± 2,22	0,007 ± 1,53	8,83
<i>Croton sonderianus</i>		7,94 ± 0,09	34,41 ± 0,87	0,01 ± 0,71	6,42
<i>Curatella americana</i> (feuilles)		5,89 ± 0,01	42,52 ± 0,80	0,09 ± 1,63	12,77
<i>Curatella americana</i> (écorce)		1,80 ± 0,01	57,14 ± 0,75	0,19 ± 20	14,74
<i>Dimorphandra gardneriana</i>		38,87 ± 0,51	69,23 ± 7,31	0,19 ± 8,33	20,12
<i>Lippia microphylla</i>		5,17 ± 0,06	45,67 ± 4,25	0,07 ± 1,02	26,82
<i>Luehea paniculata</i>		7,64 ± 0,06	44,44 ± 0,87	0,15 ± 9,09	16,16
<i>Sida galheirensis</i>		3,58 ± 0,08	11,35 ± 1,15	0,01 ± 1,36	5,40

Tableau 2 – 3 : Activités antiâges, teneur totale en composés phénoliques, et activité antioxydante ABTS (l'inverse de IC50) des extraits méthanoliques de certaines plantes (Bravo et al., 2016).

Espèces	Extrait	Polyphénols totaux (mg GAE/g)	ABTS 1/CI 50 (µmol ET/g)	Anti-collagénase %	Anti-élastase %	Anti-hyaluronidase %
<i>Hedyosmum goudotianum</i> Solms	Méthanolique	124,2 ± 3,6	0,002	22,7 ± 12,9	0,0 ± 0,0	60,3 ± 2,6
<i>Cavendishia pubescens</i> (Kunth) Hemsl		28,1 ± 0,9	0,020	1,7 ± 3,0	0,0 ± 0,0	26,4 ± 1,4
<i>Gaultheria erecta</i> vent		306,4 ± 36,8	0,001	100,0 ± 0,0	96,6 ± 1,1	100,0 ± 0,0
<i>Vaccinium floribundum</i> Kunth		112,4 ± 1,0	0,005	97,0 ± 0,7	8,8 ± 5,1	34,1 ± 5,2
<i>Vaccinium meridionale</i> Sw		131,9 ± 4,5	0,004	89,0 ± 3,7	14,3 ± 2,2	96,9 ± 3,7
<i>Miconia myrtilifolia</i> Naudin		176,0 ± 1,1	0,002	88,0 ± 5,8	0,0 ± 0,0	93,4 ± 3,0
<i>Syzygium paniculatum</i> Gaertn		144,2 ± 3,8	0,001	79,5 ± 0,5	0,0 ± 0,0	95,3 ± 5,5
<i>Ugni myricoides</i> (Kunth)		116,5 ± 8,9	0,002	100,0 ± 0,0	52,4 ± 1,0	100,0 ± 0,0
<i>Passiflora edulis</i> Sims		60,2 ± 7,1	0,011	19,4 ± 11,9	22,0 ± 3,7	2,9 ± 1,3
<i>Passiflora tarminiana</i> Coppens		146,2 ± 9,1	0,002	94,5 ± 2,7	8,1 ± 3,5	98,7 ± 1,5
<i>Hieronyma antioquensis</i> Cuatrec		85,2 ± 3,8	0,002	29,2 ± 3,0	13,7 ± 2,4	24,4 ± 2,5
<i>Fragaria vesca</i> L		34,6 ± 0,6	0,014	36,2 ± 18,6	0,0 ± 0,0	16,2 ± 3,1
<i>Coccocypselum lanceolatum</i>		202,1 ± 8,0	0,002	81,8 ± 2,4	19,4 ± 1,3	0,6 ± 0,4
<i>Palicourea garciae</i> Steyerm		109,1 ± 9,8	0,008	2,9 ± 2,9	0,0 ± 0,0	19,5 ± 5,3
<i>Rubus glaucus</i> Benth.		91,8 ± 1,1	0,003	73,2 ± 1,3	0,0 ± 0,0	77,6 ± 0,9
<i>Rubus robustus</i> C. Presl		121,6 ± 3,6	0,002	92,2 ± 1,6	55,1 ± 1,4	83,6 ± 1,7
<i>Palicourea zarucchii</i> C.M. Taylor		64,4 ± 2,5	0,008	28,6 ± 39,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
<i>Nertera granadensis</i>		85,5 ± 4,2	0,006	11,7 ± 1,5	0,0 ± 0,0	1,8 ± 0,7
<i>Cestrum nocturnum</i> L		88,3 ± 2,4	0,011	0,7 ± 1,2	15,0 ± 3,3	0,0 ± 0,0
<i>Solanum betaceum</i> Cav		79,8 ± 1,5	0,008	1,6 ± 1,5	4,0 ± 1,3	0,0 ± 0,0
<i>Lycianthes radiata</i>	227,7 ± 8,2	0,002	17,0 ± 2,3	2,0 ± 3,5	8,3 ± 2,7	
<i>Physalis peruviana</i> L	18,1 ± 0,5	0,064	8,4 ± 3,1	11,2 ± 2,8	0,0 ± 0,0	
<i>Solanum nutans</i> Ruiz	12,6 ± 0,8	0,196	1,5 ± 1,3	6,5 ± 3,7	0,0 ± 0,0	

Tableau 2 – 4 : Activités antiâges, teneur totale en composés phénoliques, et activité antioxydante DPPH (l'inverse de IC50) des extraits éthanoliques de certaines plantes (**Jiratchayamaethasakul et al., 2021**).

Espèces	Extrait	DPPH 1/CI50 %	Anti-collagénase %	Anti-élastase %	Anti-hyaluronidase %
<i>Salsola komarovii</i>	Éthanolique	0,012	29,69 ± 0,17	17,68 ± 2,10	45,68 ± 5,85
<i>Triglochin maritimum</i>		0,041	11,94 ± 1,84	6,00 ± 2,62	39,74 ± 1,24
<i>Argusia sibirica</i>		0,030	62,24 ± 0,55	74,47 ± 0,18	11,13 ± 2,60
<i>Artemisia scoparia</i>		0,026	15,21 ± 0,55	10,38 ± 7,87	11,74 ± 2,44
<i>Spartina anglica</i>		0,046	34,99 ± 0,55	71,63 ± 2,21	18,00 ± 2,90
<i>Artemisia princeps</i>		0,012	23,45 ± 0,05	5,41 ± 2,15	51,71 ± 0,33
<i>Rosa rugosa</i>		0,012	90,31 ± 0,05	60,76 ± 3,58	48,67 ± 1,51
<i>Suaeda maritima</i>		0,088	36,53 ± 0,05	6,19 ± 1,95	9,43 ± 1,50
<i>Spergularia marina</i>		0,029	31,60 ± 2,81	31,60 ± 2,81	57,73 ± 4,09
<i>Chenopodium glaucum</i>		0,023	52,86 ± 0,50	52,86 ± 0,50	57,73 ± 2,36
<i>Atriplex gmelinii</i>		0,033	7,73 ± 0,67	7,73 ± 0,67	40,91 ± 3,36
<i>Peucedanum japonicum</i>		0,026	36,89 ± 1,86	36,89 ± 1,86	30,45 ± 0,68
<i>Ischaemum antephoroides</i>		0,011	24,87 ± 1,10	24,87 ± 1,10	36,14 ± 3,15

ملخص

Echinops spinosus المعروف بالاسم العامي "Taskra" هو نبات طبي من عائلة Asteraceae ، وهو جزء من النباتات الغنية في الجزائر. تركز دراستنا على تقييم محتويات المركبات الفينولية وكذلك الخصائص المضادة للاكسدة والحماية من الضوء لمستخلصات جذور هذا النبات، المحضرة بالنقع في خليط من المذيبات (الميثانول/الأسيتون/الماء). تكشف نتائج الاختبارات الفيتوكيميائية عن وجود مجموعات مختلفة من المستقلبات الثانوية مثل التربينويدات والقلويدات والعصص والفلافونويدات وجليكوسيدات مقوي القلب، مع كثافة أعلى في المستخلص المنقوع لمدة 48 ساعة مع تجديد المذيبات مقارنة بمستخلص 24 ساعة. وأظهرت كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تركيبة مماثلة بين المستخلصين، مما يشير إلى أن المركبات المستخرجة تظل ثابتة على الرغم من الاختلافات في معاملات الاستخلاص. كشفت الاختبارات عن زيادة كبيرة في المركبات الفينولية في مستخلص الـ 48 ساعة، مما يسلط الضوء على زيادة فعالية طريقة الاستخلاص الطويلة هذه. أظهر النشاط المضاد للجذور، والذي تم قياسه عن طريق تثبيط جذور DPPH و ABTS، نتائج مماثلة بين المستخلصين، على الرغم من أنها أقل من المعايير. كشف نشاط الحماية الضوئية عن وجود علاقة إيجابية بين التركيز وفعالية الحماية الضوئية. تعتبر الحماية من الشمس معتدلة بالنسبة لمستخلص 48 ساعة (SPF 15.38) بتركيز 0.1 ملغم / مل. بناءً على هذه النتائج، تُظهر جذور *Echinops spinosus* إمكانات واعدة كمصدر غني للمركبات الفينولية ذات النشاط المضاد للاكسدة والحماية الضوئية، مما يشير إلى تطبيقات محتملة في المجالات الطبية والصيدلانية والتجميلية.

الكلمات المفتاحية: *Echinops spinosus* ، المركبات الفينولية، CCM، النشاط المضاد للجذور، الكسح الجذري، DPPH، ABTS، نشاط الحماية الضوئية، SPF.

Résumé

Echinops spinosus connue par le nom vernaculaire « Taskra » est une plante médicinale de la famille des Astéracées faisant partie de la riche flore de l'Algérie. Notre étude se concentre sur l'évaluation des teneurs en composés phénoliques ainsi que sur les propriétés anti-radicalaire et photoprotectrice des extraits de racines de cette plante, préparés par macération dans un mélange de solvants (méthanol/acétone/eau). Les résultats des tests photochimiques révèlent la présence de divers groupes de métabolites secondaires tels que les terpénoïdes, les alcaloïdes, les tanins, les flavonoïdes et les glycosides cardiotoniques, avec des intensités plus élevées dans l'extrait macéré pendant 48 heures avec renouvellement de solvant par rapport à l'extrait de 24 heures. La chromatographie sur couche mince a montré une composition similaire entre les deux extraits, indiquant que les composés extraits restent constants malgré les variations dans les paramètres d'extraction. Les dosages ont révélé une augmentation significative des composés phénoliques dans l'extrait de 48 heures, soulignant l'efficacité accrue de cette méthode d'extraction prolongée. L'activité antiradicalaire, mesurée par l'inhibition des radicaux DPPH et ABTS, a montré des résultats similaires entre les deux extraits, bien qu'inférieurs aux standards. L'activité photoprotectrice a révélé une relation positive entre la concentration et l'efficacité photo-protectrice. La protection solaire est modérée pour l'extrait de 48 heures (SPF de 15,38) à une concentration de 0,1 mg/ml. Sur la base de ces résultats, les racines d'*Echinops spinosus* présentent un potentiel prometteur en tant que source riche en composés phénoliques avec une activité antioxydante et photoprotectrice notable, suggérant des applications potentielles dans le domaine médicinal, pharmaceutique et cosmétique.

Mots clés : *Echinops spinosus*, composés phénoliques, CCM, activité antiradicalaire, piégeage des radicaux, DPPH, ABTS, activité photoprotectrice, SPF.

Abstract

Echinops spinosus, known by the vernacular name "Taskra," is a medicinal plant of the Asteraceae family that is part of Algeria's rich flora. Our study focuses on evaluating the levels of phenolic compounds as well as the anti-radical and photoprotective properties of root extracts from this plant, prepared by maceration in a solvent mixture (methanol/acetone/water). Phytochemical tests reveal the presence of various secondary metabolite groups such as terpenoids, alkaloids, tannins, flavonoids, and cardiotonic glycosides, with higher intensities in the extract macerated for 48 hours with solvent renewal compared to the 24-hour extract. Thin-layer chromatography showed a similar composition between the two extracts, indicating that the extracted compounds remain constant despite variations in extraction parameters. Quantitative analyses revealed a significant increase in phenolic compounds in the 48-hour extract, highlighting the enhanced efficiency of this prolonged extraction method. The anti-radical activity, measured by DPPH and ABTS radical scavenging, showed similar results between the two extracts, although they were lower than the standards. The photoprotective activity revealed a positive relationship between concentration and photoprotective efficacy. Sun protection is moderate for the 48-hour extract (SPF of 15.38) at a concentration of 0.1 mg/ml. Based on these results, the roots of *Echinops spinosus* present a promising potential as a rich source of phenolic compounds with notable antioxidant and photoprotective activities, suggesting potential applications in the medicinal, pharmaceutical, and cosmetic fields.

Keywords: *Echinops spinosus*, phenolic compounds, TLC, anti-radical activity, radical scavenging, DPPH, ABTS, photoprotective activity, SPF.