



ETUDE PHYTOCHIMIQUE ET EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES FEUILLES ET DES FRUITS DU *Capparis spinosa* L.

PHYTOCHEMICAL STUDY AND EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF LEAVES AND FRUITS OF *Capparis spinosa* L.

| Kamal Fadili ^{1*} | Hannou Zerkani ¹ | Smail Amalich ¹ | et | Touriya Zair ¹ |

¹. Laboratoire de Chimie des Matériaux et Biotechnologie des Produits Naturels | Equipe de recherche de chimie des molécules bioactives et de l'environnement | Faculté des Sciences | Université Moulay Ismail | Meknès | Maroc |

| Received | 08 June 2017 |

| Accepted | 07 July 2017 |

| Published 14 July 2017 |

RESUME

Introduction : Dans le cadre de la valorisation des espèces végétales du Haut Atlas Oriental du Maroc, nous avons étudié une plante spontanée *Capparis spinosa* L., en raison de la diversité de ses attributs économiques, écologiques, et médicinaux. C'est une plante xérophyte qui présente des caractéristiques morphologiques et physiologiques lui permettant de tolérer les conditions climatiques des zones arides et semi-arides. **Objectifs** : L'objectif de ce travail est de déterminer la composition chimique de l'huile essentielle, de quantifier les composés polyphénoliques et d'évaluer l'activité antioxydante des extraits de *Capparis spinosa* L. **Méthodes** : L'extraction de l'huile essentielle des feuilles de la plante a été réalisée par hydrodistillation. L'extraction des polyphénols totaux a été faite par macération en présence d'un mélange méthanol-eau à 80%. Ensuite, le fractionnement de l'extrait hydro-méthanolique brut a été mené en utilisant successivement trois solvants organiques de polarités différentes: le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le n-butanol. L'activité antioxydante des différents extraits a été évaluée par la méthode de réduction du radical DPPH. **Résultats** : Le rendement en huile essentielle est de 0,3%. Les résultats de l'analyse CG-SM de cette huile essentielle ont permis d'identifier environ 40 constituants, et les composés majoritaires sont Carvacrol (28,82%) ; Bornéol (20,88 %) ; β -cymène (12,89 %) ; α -pinène (5,19%) et Linalol (4,59%). Le criblage phytochimique a montré que les feuilles et les fruits de la plante sont riches en métabolites secondaires. Le dosage des polyphénols par la méthode de Folin Ciocalteu a montré que les fractions d'acétate d'éthyle pour les deux organes de la plante sont plus riches en composés phénoliques que les autres avec des teneurs 19,76 \pm 0,5 et 3,33 \pm 0,2 mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait pour les feuilles et les fruits respectivement. L'évaluation de l'activité antioxydante par le test de DPPH* pour les feuilles et les fruits de la plante a montré que la fraction d'acétate d'éthyle des fruits présente une activité plus grande que celle des feuilles avec des concentrations inhibitrice à 50% (CI₅₀) de 6,18 \pm 0,7mg/ml et 11,57 \pm 0,5mg/ml pour les fruits et les feuilles respectivement, contre 52,5 \pm 1,5 μ g/ml pour l'acide ascorbique utilisé comme référence. **Conclusions** ; Les résultats obtenus indiquent que cette espèce représente une source très riche en composés bioactifs.

Mots-clés: *Capparis spinosa* L., Huile essentiell, Polyphénols, Activité antioxydante, Acétate d'éthyle.

ABSTRACT

Background: In the frame of valorization of plant species from Moroccan High Atlas, we have studied the wild species *Capparis spinosa* L., since it is endowed with great attributs regarding economic, ecological and medicinal aspects. *Capparis spinosa* L is a xerophytic species which is able to bear climate conditions of arid and semi-arid zones thanks to its morphological and physiological characteristics. **Objectives**: The aim of this work is to determine essential oil chemical composition, to quantify polyphenolics and to assess antioxidant activity of *Capparis spinosa* L's extracts. **Methods**: Essential oil extraction from leaves was performed by hydrodistillation. Total phenolics extraction was carried out by maceration with methanol-water 80% as solvent. Then, fractionation of crude methanol-water extract was done by the successive use of three organic solvents with different polarity degrees: Chloroform, ethyl acetate and n-butanol. The antioxidant activity of the various extracts was evaluated by the method of reduction of the DPPH radical. **Results**: The essential oil yield was 0.3%. Gas chromatography (GC) –Mass spectrometry (MS) analyses allowed to identify about 40 constituents. The main compounds are carvacrol (28.82%); borneol (20.88 %); β -cymene (12.89 %); α -pinene (5.19%) and linalool (4.59%). The phytochemical screening showed that leaves and fruits of the species are secondary metabolite-rich organs. Polyphenolics content assessed by Folin Ciocalteu method showed that ethyl acetate fractions of leaves and fruits contain more polyphenolics than the other fractions with 19.76 \pm 0.5 and 3.33 \pm 0.2 mg gallic acid equivalent per g of extract respectively for leaves and fruits. Antioxidant tests of leaves and fruits extracts by DPPH* method showed that fruits ethyl acetate fraction has a greater activity than leaves' fraction. Inhibitory concentrations at 50% (IC₅₀) were respectively 6.18 \pm 0.7mg/ml and 11.57 \pm 0.5mg/ml for fruits and leaves while ascorbic acid used as standard showed an IC₅₀ value equal to 52.5 \pm 1.5 μ g/ml. **Conclusions**: Thus, results point that this species is a highly rich bioactive compounds source.

Keywords: *Capparis spinosa* L., Essential Oil, Polyphenols, Antioxidant Activity, Ethyl Acetate.

1. INTRODUCTION

Capparis spinosa L. (le câprier) est une plante vivace arbustive très répandue dans les pays du bassin méditerranéen. Il appartient à la famille des Capparidacées et au genre Capparis. Le câprier se développe naturellement dans les régions montagneuses, il s'adapte aux sols pauvres et résiste à la chaleur et à l'ensoleillement. C'est une espèce qui joue un rôle écologique important par ce qu'elle occupe des sols sur lesquels peu d'espèces végétales peuvent survivre.

Capparis spinosa L., est un arbrisseau dressant avec des tiges flexueuses, épineuses portant des feuilles alternes, pétiolées, ovales-arrondies, lisses, vertes, et souvent un peu rougeâtre, avec des épines à la base. Les fleurs sont axillaires, solitaires, composées de quatre grands sépales verts et de quatre pétales blancs veinés de rose et de nombreuses étamines très longues et d'un étrange pistil, très long qui sort de la fleur. Le fruit est ovoïde oblong, rougeâtre, s'ouvre à la fin de la maturité. Les graines sont noires, lisses en forme de rein de 3 mm de longueur. Le nombre de graines par fruit est en moyen de 130 avec un minimum de 15 graines pour les petits fruits et 400 graines pour les gros fruits. Les racines sont peu ramifiées et très profondes [1].

Le câprier est utilisé depuis l'antiquité dans plusieurs pays en cuisine, et les câpres (bourgeons floraux) sont généralement utilisées en cuisine méditerranéenne comme épice, apéritive avec les olives et le fromage ou comme complément à la viande, aux salades, aux pâtes, et à d'autres nourritures. Le câprier a été utilisé depuis des siècles dans la phytothérapie traditionnelle, comme antifongique [2], anti-inflammatoire [1], antihépatotoxique [3]. Il possède aussi une activité antioxydante importante [4,5]. Les fruits de *Capparis spinosa* L. sont utilisés pour le traitement du diabète [6].

Les câpres sont également connues dans la médecine traditionnelle pour leur effet diurétique, astringent, tonique et leurs propriétés antirhumatismales [7]. En Iran les gens utilisent les racines, les fruits et l'écorce de la plante pour ses vertus diurétiques, toniques, contre le paludisme et les maladies articulaires [8]. En Inde, les bourgeons et les racines de *Capparis spinosa* L sont utilisées dans le traitement des furoncles et pour traiter la fièvre, les rhumatismes, la paralysie, les maux de dents, l'écorce est utilisée dans le traitement de la toux, de l'asthme et de l'inflammation [9]. En Indonésie, la racine de cette espèce est utilisée comme diurétique et contre la bronchite, et le bois est utilisé pour traiter les maux d'estomac [9]. Une étude en Croatie a montré que le câprier possède des molécules ayant un rôle important dans la prévention du cancer du côlon [10].

La Turquie, le Maroc, l'Espagne, l'Italie, la France et la Grèce sont les principaux producteurs mondiaux des câpres [11]. L'exploitation du câprier au Maroc offre des milliers de journées de travail pour les populations rurales et constitue une des activités agricoles génératrices de revenus en particulier dans les milieux aride et semi-aride. Nous constatons que peu d'études ont été réalisées pour la quantification des composés polyphénoliques issus du *Capparis spinosa* L., cependant, les études sur la composition chimique de l'huile essentielle de cette plante sont rares. Par conséquent, la présente étude a été réalisée dans le but de caractériser la composition chimique des essentielles, de quantifier les polyphénols et flavonoïdes et d'évaluer l'activité antioxydante des feuilles et fruits du *Capparis spinosa* L., récoltée du Haut Atlas oriental du Maroc.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Matériel végétal:

Capparis spinosa L. a été récoltée au moment de la floraison pendant le mois d'août 2014 dans la commune rurale M'zizle à 15Km de la ville d'Er-rich au Haut Atlas oriental du Maroc. Ensuite la plante a été séchée à l'ombre pendant une dizaine de jours. La matière sèche est ensuite broyée et conservée jusqu'à son extraction. L'identification botanique de l'espèce a été réalisée au laboratoire de Floristique de l'Institut Scientifique à Rabat.



Photo 1 : La photo montre la plante *Capparis spinosa* L.



Photo 2 : La photo montre les fruits séchés du *Capparis spinosa* L.

2.2 Extraction des huiles essentielles du *Capparis spinosa*: L'extraction de l'huile essentielle à partir des feuilles de la plante a été effectuée par hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger pendant trois heures. L'huile essentielle (HE) a été séchée sur sulfate de sodium anhydre et stockée dans un réfrigérateur à 4 ° C jusqu'à son utilisation. Le rendement en huile essentielle est évalué à partir de trois extractions de la matière végétale sèche.

2.3 Détermination de la composition chimique des HE par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM): L'analyse chromatographique des huiles essentielles a été effectuée à l'aide d'un chromatographe de type THERMO ELECTRON : Trace GC Ultra équipé d'une colonne capillaire DB-5 (5% phényl-méthylsiloxane) (30m x 0,25mm, épaisseur du film : 0,25µm), d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) alimenté par un mélange de gaz H₂/Air. Le gaz vecteur est l'azote avec un débit de 1ml/min. L'appareil est équipé d'un injecteur PVT (Température de Vaporisation Programmée) de type split – splitless. Le mode d'injection est split (rapport de fuite : 1/50, débit : 66ml/min). Le volume injecté est de 1µl. La température expérimentale passe de 50 à 200°C avec un gradient de 4°C/min.

La spectrométrie de masse est réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse de type THERMO ELECTRON Trace MS system (THERMO ELECTRON: Trace GC Ultra; Polaris Q MS). La fragmentation est effectuée par impact électronique d'intensité 70eV. La colonne capillaire est de type DB-5 MS (5% phényl-méthylsiloxane) (30m x 0,25mm, épaisseur du film : 0,25µm). La température de la colonne augmente de 50 à 200°C à raison de 4°C/min. L'hélium est utilisé en tant que gaz vecteur avec un débit de 1,5 ml/min. L'injection est faite en mode split (rapport de fuite : 1/70, débit ml/min). Les masses répertoriées s'insèrent dans un intervalle de 30 à 500 m/z. L'appareil est relié à un système informatique gérant une bibliothèque de spectres de masse NIST 98.

Les composés des huiles essentielles sont identifiés par comparaison des indices de rétention calculés (selon la formule ci-dessous) pour chacun des composés élués (sur la base des temps de rétention d'un standard d'hydrocarbure (C₇-C₄₀) avec ceux contenus dans les bases de données disponibles : Adams 2007 [1 2] et National Institute of Standards and Technology (NIST) (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Les spectres de masse de chacun des composés sont également comparés à ceux des bases de données précédemment citées. L'indice de rétention est calculé selon la formule ci-dessous :

$$IR = \left[\frac{T_x - T_n}{T_{n+1} - T_n} + n \right] \times 100 \quad (1)$$

Avec :

IR = Indice de rétention.

TR_x: Temps de rétention du composé x à identifier.

TR_n : Temps de rétention de l'hydrocarbure (dont le nombre d'atomes de carbone est n) élué avant le composé x.

TR_{n+1} : Temps de rétention de l'hydrocarbure (dont le nombre d'atomes de carbone est n+1) élué après le composé x.

n : Nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure élué avant le composé X.

2.4 Criblage Phytochimique: Cette étude qualitative basée sur des réactions de coloration et de précipitation par des réactifs chimiques spécifiques réalisée sur des extraits des feuilles et des fruits du *Capparis spinosa L.* Les tests de caractérisation de différents groupes chimiques ont été réalisés selon le protocole de DOHOU et al., (2013); DIALLO, (2005); BEKRO et al., (2007) ; Bruneton, (2009) et N'Guessan et al., (2009) [13, 14, 15, 16, 17]. Les extraits nécessaires ont été obtenus par extraction avec les solvants suivants : l'éther de pétrole, le méthanol, l'éthanol, le chloroforme et l'eau distillée.

Le criblage phytochimique s'est basé aussi sur l'utilisation de plusieurs réactifs. La recherche des alcaloïdes a été assurée par le réactif de Dragendorff. La caractérisation des tanins catéchiques s'est effectuée par l'alcool isoamylique et l'acide chlorhydrique et les tanins galliques par le réactif de Stiasny, l'acétate de sodium et le chlorure ferrique. Pour détecter les stérols et les triterpènes, nous avons employé l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré. L'alcool chlorhydrique dilué, les copeaux de magnésium et l'alcool iso-amylique ont été utilisés pour rechercher les flavonoïdes. Le chloroforme, l'ammoniaque diluée et l'acide chlorhydrique ont permis de rechercher les substances quinoniques.

2.5 Extraction et fractionnement des composés phénoliques:

2.5.1 Extraction par macération:

L'extraction des polyphénols a été réalisée selon la méthode de Bruneton (1993) avec une légère modification. 30g de la drogue végétale de chaque organe de la plante (feuilles et fruits) et 300 ml d'un mélange de solvant méthanol-eau (80/20) sont introduits dans un erlenmeyer de 1 litre [18]. L'extraction est réalisée par macération à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 48heures. Après une double filtration sur papier filtre, les filtrats ont été soumis à une évaporation sous vide à l'aide d'un rotavapeur (BUCHI Rotavapor R200) à 50°C puis tous les extraits sont conservés à froid jusqu'à leur utilisation.

2.5.2 Fractionnement des extraits par extraction liquide-liquide: L'extraction liquide-liquide des polyphénols est basée sur le degré de solubilité des polyphénols dans les solvants organiques. Ainsi, le fractionnement de l'extrait hydro-méthanolique brut a été mené en utilisant successivement trois solvants organiques de polarités différentes : le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le n-butanol. En plus de la fraction hydro-méthanolique (F0), quatre fractions sont obtenues : la fraction chloroformique (F1), la fraction d'acétate d'éthyle (F2), la fraction butanolique (F3) et la fraction aqueuse (F4). Les extraits sont conservés jusqu'à utilisation à froid. La Figure 1, résume les étapes de fractionnement de l'extrait brut.

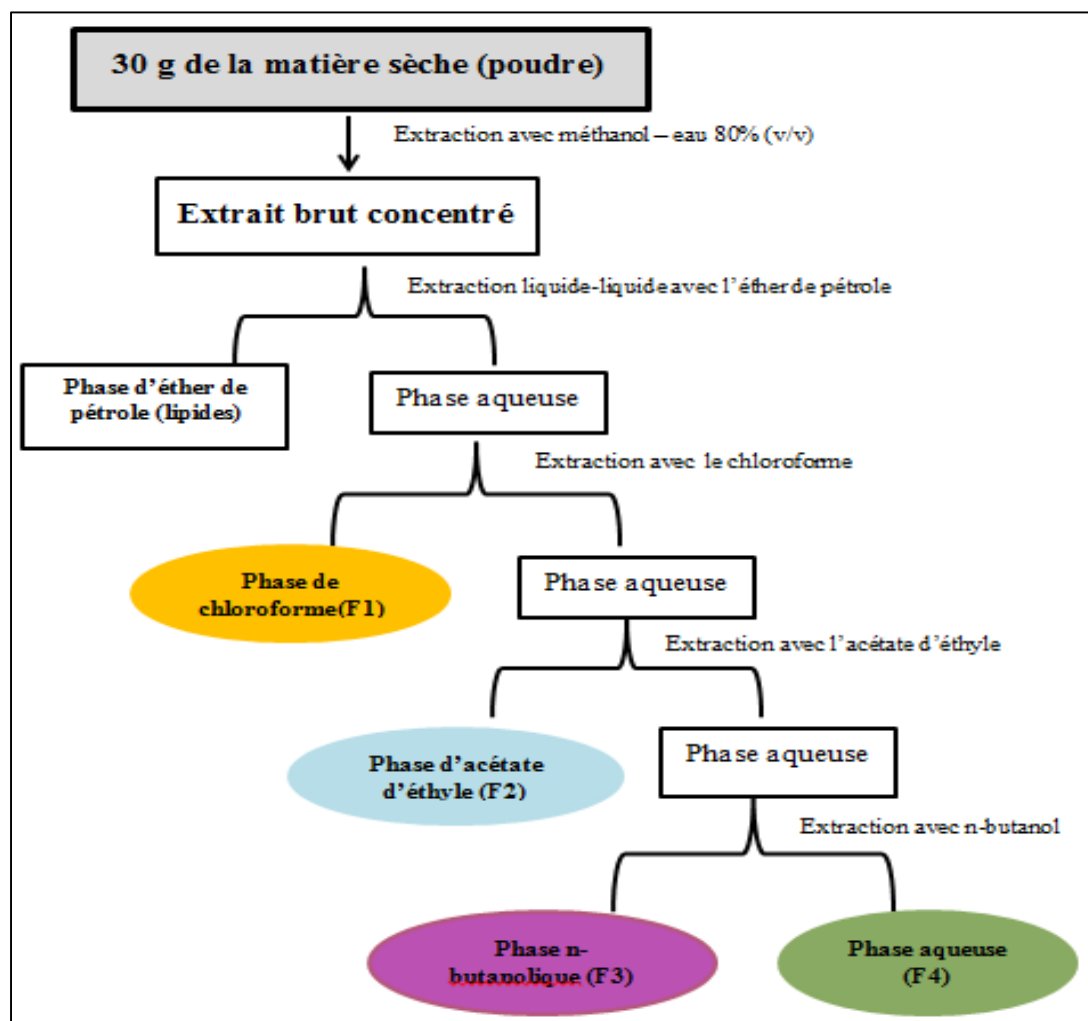


Figure 1 : La figure montre les étapes de fractionnement des polyphénols.

2.6 Dosage des polyphénols totaux: La teneur en phénols totaux des extraits a été déterminée par la méthode de Folin-Ciocalteu [19].

Dans une fiole jaugée de 100ml, une quantité de 40 µl de chaque extrait est mélangée avec 1,5ml de réactif de Folin-Ciocalteu (10%) et 1,5ml de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 7,5%(m/v). Ensuite la fiole est complétée avec de l'eau distillée. Le tout est laissé pendant 30 minutes à température ambiante, et la lecture est effectuée contre un blanc à l'aide d'un spectrophotomètre (UV mini-1240) à 765 nm. Une courbe d'étalonnage est réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'acide gallique comme contrôle positif. Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait (mg GAE/g).

2.7 Dosage des flavonoïdes: La méthode du trichlorure d'aluminium AlCl_3 [20] légèrement modifiée a été adoptée pour quantifier les flavonoïdes dans les différents extraits.

Dans une fiole jaugée de 50ml, une quantité de 100µl de chaque extrait préparé dans le méthanol pur est ajouté à 100µl d' AlCl_3 à 10% et 30ml de méthanol pur, ensuite la fiole est complétée avec de l'eau distillée. L'ensemble est incubé à l'ombre à la température ambiante pendant 30 minutes, l'absorbance est lue à 430 nm. La quantification des flavonoïdes se fait en fonction d'une courbe d'étalonnage réalisée par un flavonoïde standard, la quercétine. La teneur en flavonoïdes est exprimée en milligramme d'équivalent de quercétine par gramme d'extrait.

2.8 Evaluation de l'activité anti-oxydante par la méthode de réduction du radical libre du DPPH* (1,1, diphenyl-2-picrylhydrazyl):

✓ Principe

Le DPPH est un radical libre stable violet en solution, il présente une absorbance caractéristique dans un intervalle compris entre 512 et 517 nm, cette couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH* est réduit en diphenyle picryl hydrazine par un composé à propriété antiradicalaire, entraînant ainsi une décoloration. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons.

✓ Mode opératoire

200µl de chaque solution éthanolique de la fraction d'acétate d'éthyle obtenue avec l'acétate d'éthyle F₂ (F₂ étant la fraction la plus riche en polyphénols, figures 2 et 3) à différentes concentrations (5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 et 30mg/ml) sont ajoutés à 2,8 ml de la solution éthanolique du DPPH* (0,024g/l). Parallèlement, un contrôle négatif est préparé en mélangeant 200µl de l'éthanol avec 2,8 ml de la solution éthanolique de DPPH*. La lecture de l'absorbance est faite contre un blanc à 515nm après 30 min d'incubation à l'obscurité à température ambiante. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard, l'acide ascorbique dont l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons étudiés. Le test est répété trois fois. Les résultats ont été exprimés en pourcentage de réduction de DPPH*(PI%) selon la formule suivante :

$$PI\% = \left[\frac{(Abs\ contrôle - Abs\ test)}{Abs\ contrôle} \right] \times 100 \quad (2)$$

Les valeurs des concentrations pour inhiber ou réduire 50% de la concentration initiale du DPPH* (CI50) ont été déterminées graphiquement par la régression linéaire. Comme il n'existe pas de mesure absolue de la capacité antioxydante d'un composé, les résultats sont souvent portés par rapport à un antioxydant de référence, comme l'acide ascorbique.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Extraction et composition chimique de l'huile essentielle de *Capparis spinosa* L.:

Le rendement moyen en huile essentielle obtenu à partir des feuilles de la plante est de 0,3% ±0,02. Les résultats des analyses obtenues, par CG-SM, de l'huile essentielle extraite des feuilles de *Capparis spinosa* L. sont présentés dans le Tableau 1. Quarante constituants sont identifiés représentant un total de 99,15 % de cette HE. Nous constatons aussi que la fraction des monoterpènes oxygénés constitue le groupe le plus abondant de l'ensemble des composés identifiés (63,61%) suivi de la fraction des monoterpènes hydrogénés (29,26%). Les composés majoritaires sont le carvacrol (28,82%) ; le bornéol (20,88 %) ; le p-cymène (12,89 %) ; l'α-pinène (5,19%) et le linalol (4,59%). Ces composés constituent un pourcentage de 72,37% de cette HE.

L'analyse de l'huile essentielle des feuilles de *Capparis spinosa* en Iran a montré que les principaux composants de cette l'huile sont le thymol (26,4%), l'isothiocyanate d'isopropyle (11%), le 2-hexénal (10,2%) et l'isothiocyanate de butyle (6,3%) [8]. Une étude effectuée en 2010 en Croatie a montré que le composé majoritaire de l'huile essentielle de feuilles et des bourgeons floraux de *Capparis spinosa* est l'isothiocyanate de méthyle (92,06%) [21].

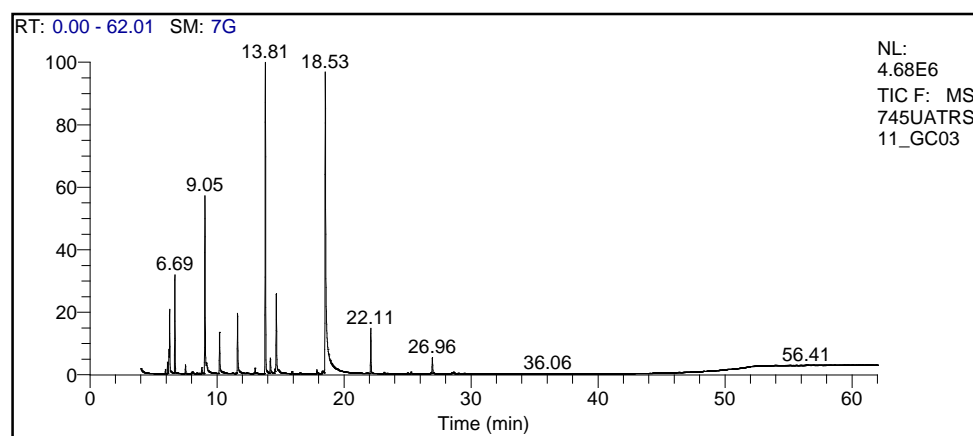


Figure 2: la figure montre le chromatogramme de l'HE de *Capparis spinosa* L.

Tableau 1 : Le tableau montre la composition chimique de l'HE du *Capparis spinosa L.*

| Constituants | Indice de Kováts | Formule brute | Pourcentage (%) |
|---------------------------------------|------------------|--|-----------------|
| Tricyclène | 926 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,27 |
| α-Thujène | 930 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,63 |
| α-Pinène | 939 | C ₁₀ H ₁₆ | 5,19 |
| Camphène | 954 | C ₁₀ H ₁₆ | 5,43 |
| Sabinène | 975 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,58 |
| Myrcène | 990 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,30 |
| α-Phellandrène | 1002 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,09 |
| δ – 3- Carène | 1011 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,05 |
| α-Terpinène | 1017 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,46 |
| p- Cymène | 1024 | C ₁₀ H ₁₆ | 12,89 |
| δ-Terpinène | 1059 | C ₁₀ H ₁₆ | 3,31 |
| Cis- Hydrate sabinène | 1070 | C ₁₀ H ₁₆ O | 0,12 |
| Terpinolène | 1088 | C ₁₀ H ₁₆ | 0,06 |
| Linalool | 1096 | C ₁₀ H ₁₈ O | 4,59 |
| Myrcenol | 1122 | C ₁₀ H ₁₈ O | 0,05 |
| Camphér | 1146 | C ₁₀ H ₁₆ O | 0,58 |
| Bornéol | 1169 | C ₁₀ H ₁₈ O | 20,88 |
| Terpinen-4-ol | 1177 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1,28 |
| α- Terpèneol | 1188 | C ₁₀ H ₁₈ O | 6,63 |
| Iso-Dihydrocarveol | 1214 | C ₁₀ H ₁₈ O | 0,16 |
| Thymol methyl ether | 1235 | C ₁₁ H ₁₆ O | 0,14 |
| Bornyl acetate | 1285 | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 0,40 |
| p- Cymèn-7-ol | 1290 | C ₁₀ H ₁₄ O | 0,04 |
| Thymol | 1290 | C ₁₀ H ₁₄ O | 0,29 |
| Carvacrol | 1299 | C ₁₀ H ₁₄ O | 28,82 |
| Piperitenone | 1343 | C ₁₀ H ₁₄ O | 0,03 |
| Carvacrol acétate | 1372 | C ₁₂ H ₁₆ O ₂ | 0,04 |
| Caryophyllène Z | 1408 | C ₁₅ H ₂₄ | 0,05 |
| Caryophyllène E | 1419 | C ₁₅ H ₂₄ | 3,30 |
| Spirolepechinène | 1451 | C ₁₅ H ₂₄ | 0,10 |
| α-Patchoulène | 1456 | C ₁₅ H ₂₄ | 0,04 |
| Epi-cubebol | 1494 | C ₁₅ H ₂₆ O | 0,04 |
| Cubebol | 1515 | C ₁₅ H ₂₆ O | 0,09 |
| δ- Cadinène | 1523 | C ₁₅ H ₂₄ | 0,19 |
| Caryophyllène oxide | 1583 | C ₁₅ H ₂₄ | 1,45 |
| Cederol | 1600 | C ₁₅ H ₂₄ | 0,06 |
| Caryophylli-4,8-dièn-5-ol | 1640 | C ₁₅ H ₂₄ O | 0,11 |
| Hinesol | 1641 | C ₁₅ H ₂₆ O | 0,21 |
| Pogostol | 1653 | C ₁₅ H ₂₆ O | 0,11 |
| 14-Hydroxy-9-epi-(E)-caryophyllène | 1669 | C ₁₅ H ₂₄ O | 0,09 |
| Monoterpènes hydrogénés en % | | | 29,26 |
| Sesquiterpènes hydrogénés en % | | | 5,19 |
| Monoterpènes oxygénés en % | | | 63,61 |
| Sesquiterpènes oxygénés en % | | | 0,65 |
| Esters en % | | | 0,44 |
| Total | | | 99,15 |

3.2 Criblage phytochimique: Les résultats du criblage phytochimique pour les deux organes (feuilles et fruits) du *Capparis spinosa L.* sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2: Résultats du criblage phytochimique des extraits de feuilles et de fruits du *Capparis spinosa*.

| Métabolites secondaires | Résultats du <i>Capparis spinosa</i> L. | |
|--------------------------|---|--------|
| | Feuilles | Fruits |
| Alcaloïdes | ++ | ++ |
| Flavonoïdes | ++ | - |
| Anthocyanes | - | - |
| Leucoanthocyanes | - | - |
| Catéchols | ++ | + |
| Tanins galliques | ++ | ++ |
| Tanins catéchiques | - | + |
| Saponosides | - | - |
| Stérols et triterpènes | ++ | ++ |
| Anthraquinones libres | ++ | ++ |
| Anthraquinones combinées | - | - |
| Composés réducteurs | - | - |
| Mucilages | ++ | ++ |
| Oses et holosides | - | - |
| Tétrahydrocannabinols | + | + |

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

Les résultats des tests de caractérisation phytochimique pour les deux parties du *Capparis spinosa* L. ont permis de mettre en évidence la présence des alcaloïdes, des catéchols, des tanins galliques, des stérols et triterpènes, des anthraquinones libres et des mucilages. Mais, il a été observé l'absence des anthocyanes, des leucoanthocyanes, des saponosides, des composés réducteurs, des oses et holosides et des coumarines. D'un autre côté les flavonoïdes et les tétrahydrocannabinols ont été présents dans les feuilles par contre ils ont été absents dans les fruits. Un certain nombre de composants ont été identifiés dans *Capparis spinosa* L. par d'autres auteurs, y compris des flavonoïdes [22], des alcaloïdes [23, 24] et des terpénoïdes [25].

3.3 Rendements d'extraction des polyphénols: Les rendements d'extraction et de fractionnement des polyphénols issus des feuilles et fruits de *Capparis spinosa* L. sont regroupés dans le tableau 3. Les rendements des extraits hydrométhanoliques bruts de feuilles et de fruits du *Capparis spinosa* L. sont respectivement de l'ordre de 6,93% et 17,33%.

Les solvants organiques, chloroforme, acétate d'éthyle et le butanol permet une sélection et séparation des métabolites secondaires contenu dans les extraits bruts. Chaque fraction va comprendre plusieurs composés moléculaires, qui sont soit solubles dans le chloroforme (fraction chloroformique F1), soit solubles dans l'acétate d'éthyle (fraction d'acétate d'éthyle F2), soit solubles dans le butanol pour donner la fraction butanolique (F3). Les métabolites, qui ne sont entraînés ni par l'un ou l'autre restent solubles dans l'eau et constitue la fraction aqueuse (F4).

Les résultats de fractionnement de l'extrait brut des feuilles de la plante, montrent que la fraction butanolique représente le rendement le plus élevé (3,5 %) suivi de la fraction aqueuse (2,46%) puis la fraction d'acétate d'éthyle (1,75 %). Par contre, le rendement le plus faible est obtenu avec la fraction chloroformique (0,42%). Quant aux fruits, le fractionnement de l'extrait brut montre que la fraction aqueuse représente le rendement le plus élevé (7,65%) suivi de la fraction butanolique (2,95%) puis la fraction d'acétate d'éthyle (1,05%) et le rendement le plus faible est obtenu avec la fraction chloroformique (0,85%). Ces résultats confirment que les deux organes sont pauvres en matière lipidique (fraction chloroformique), sont plus riches en flavonoïdes par rapport aux tanins.

Tableau 3 : Rendements des extraits et des fractions de feuilles et de fruits du *Capparis spinosa* L.

| <i>Capparis spinosa</i> L. | Rendements des extraits et des fractions (%) | | | | |
|----------------------------|--|--|--|---------------------------------------|-----------------------------------|
| | F ₀ : Extrait brut | F ₁ : Fraction chloroformique | F ₂ : Fraction d'acétate d'éthyle | F ₃ : Fraction butanolique | F ₄ : Fraction aqueuse |
| Feuilles | 6,93 | 0,42 | 1,75 | 3,5 | 2,46 |
| Fruits | 17,33 | 0,85 | 1,05 | 2,95 | 7,65 |

Les rendements sont calculés par rapport à 1g de la matière sèche.

3.4 Teneurs en polyphénols: Le choix de quantifier les polyphénols parmi les différentes substances phytochimiques, résulte du fait que les polyphénols ont des activités biologiques très importantes. De même pour les flavonoïdes qui sont considérés comme la classe la plus importante des polyphénols.

Pour déterminer la quantité des polyphénols totaux dans les deux organes (feuilles et fruits) de *Capparis spinosa* L. Nous avons utilisés comme standard l'acide gallique, et la spectrophotométrie UV/Visible a permis de quantifier le taux des polyphénols présents dans les extraits des deux organes de la plante, les résultats sont représentés dans la figure 3.

Les résultats obtenus montrent que les feuilles et les fruits du *Capparis spinosa* sont riches en polyphénols avec une teneur en phénols totaux pour toutes les fractions qui varie entre $0,30 \pm 0,05$ mg et $19,76 \pm 0,5$ mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait. Meddour et al., (2013) ont trouvé aussi que l'extrait méthanolique des bourgeons à fleurs de *Capparis spinosa* est riche en polyphénols ($29,01 \pm 0,84$ mg eqAG/g) [26].

Nous constatons aussi que les fractions d'acétate d'éthyle renferment des concentrations assez élevées en polyphénols par rapport aux autres fractions pour les deux parties, avec des teneurs $19,76 \pm 0,5$ et $3,33 \pm 0,2$ mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait pour les feuilles et les fruits respectivement. Par ailleurs nous remarquons que les feuilles contiennent plus de polyphénols que les fruits dans toutes les fractions. La distribution des métabolites secondaires peut changer pendant la croissance de la plante. Ceci peut être lié aux conditions climatiques (la température élevée, exposition solaire, sécheresse, salinité), qui stimulent la biosynthèse des métabolites secondaires tels que les polyphénols [27, 28].

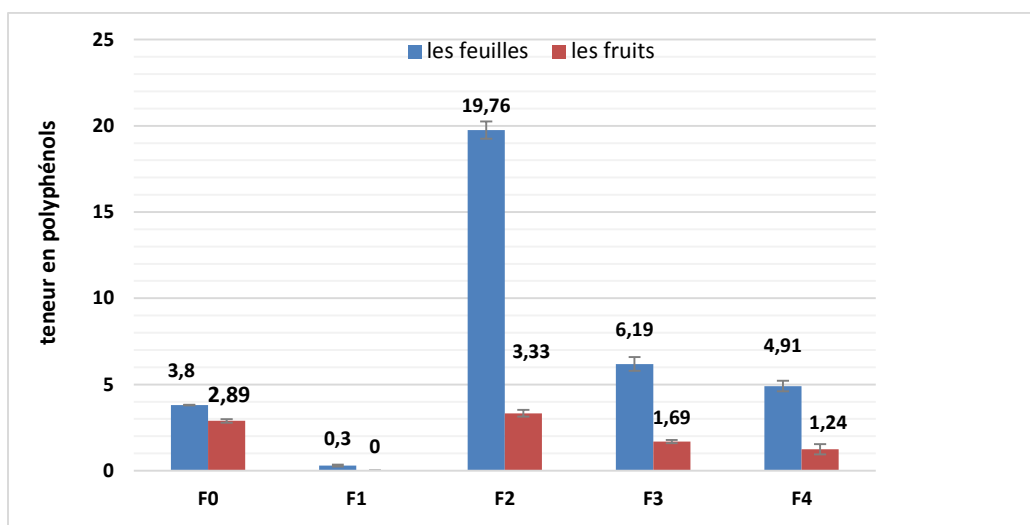


Figure 3: La figure montre les teneurs en polyphénols des fractions des feuilles et fruits du *Capparis spinosa* L. exprimées en milligrammes d'équivalents d'acide gallique par gramme d'extrait (mg eqAG/g). **F₀** : Extrait brut ; **F₁** : Fraction chloroformique ; **F₂** : Fraction d'acétate d'éthyle ; **F₃** : Fraction butanolique ; **F₄** : Fraction aqueuse.

3.5 Teneurs en flavonoïdes: Pour déterminer la quantité de flavonoïdes totaux dans les feuilles et les fruits de *Capparis spinosa* L. nous avons utilisés comme standard la quercitine. Les teneurs en flavonoïdes sont données dans la figure 4. Les résultats montrent l'absence des flavonoïdes dans les fruits, par contre les feuilles les contiennent avec des teneurs variant entre $0,05 \pm 0$ et $7,85 \pm 0,10$ mg eq Qe/g. Par ailleurs la fraction F0 de l'extrait brut renferme la teneur la plus élevée en flavonoïdes avec $7,85 \pm 0,1$ mg eq Qe/g, suivi de la fraction butanolique avec $1,96 \pm 0,16$ mg eq Qe/g et une faible teneur pour la fraction d'acétate d'éthyle avec $0,05 \pm 0,0$ mg eq Qe/g. Les fractions chloroformique (F1) et aqueuse (F4) sont dépourvues des flavonoïdes. Par contre, Yue-lan et al., (2010) a trouvé que la teneur en flavonoïdes de l'extrait éthanolique des fruits de *Capparis spinosa* L. est de $5,439 \pm 0,73$ milligrammes d'équivalents de la rutine par gramme d'extrait [29].

Nous remarquons aussi que les fruits ne contiennent pas des flavonoïdes, ce qui indique que les fractions des fruits contiennent d'autres composés phénoliques possédant d'autres structures chimiques que celles des flavonoïdes (acides phénoliques, tanins...).

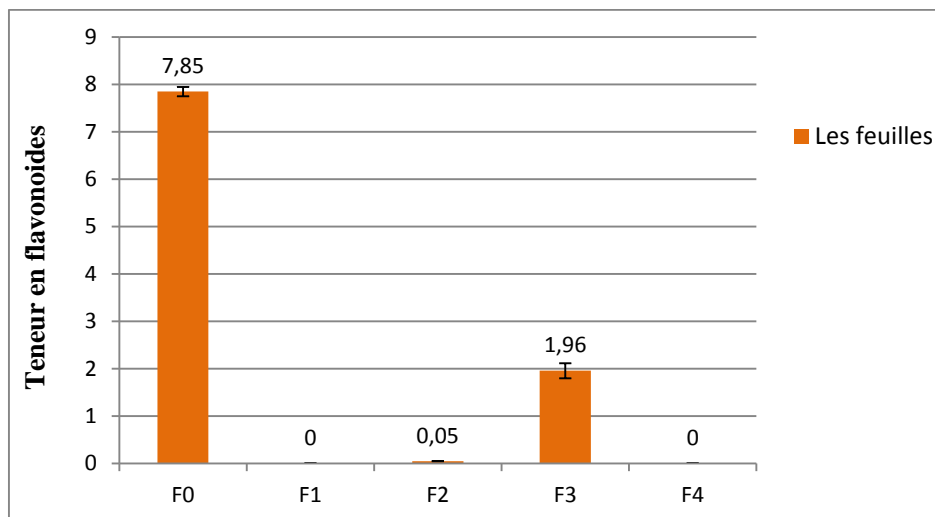


Figure 4 : La figure montre les teneurs en flavonoïdes des fractions des feuilles du *Capparis spinosa L.* exprimées en milligrammes d'équivalents de la quercitine par gramme d'extrait (mg eqQe/g).

F₀ : Extrait brut ; **F₁** : Fraction chloroformique ; **F₂** : Fraction d'acétate d'éthyle ; **F₃** : Fraction butanolique ; **F₄** : Fraction aqueuse.

3.6 Activité antioxydante des extraits: L'évaluation de l'activité antioxydante est basée sur le pouvoir inhibiteur des extraits sur le DPPH*. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition de DPPH*. Ce pourcentage de DPPH* permet d'utiliser le paramètre CI₅₀ qui est défini comme la concentration de substrat qui cause une perte de 50% d'activité de DPPH*.

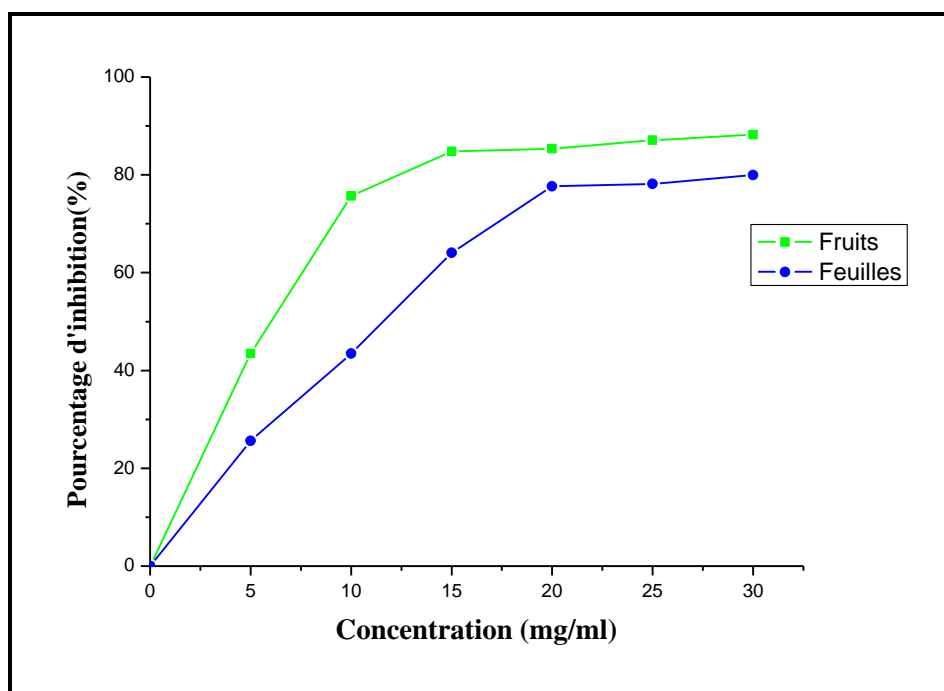


Figure 5 : La figure montre les pourcentages d'inhibition du DPPH* en fonction des concentrations de l'extrait d'acétate d'éthyle des feuilles et fruits de *Capparis spinosa L.*

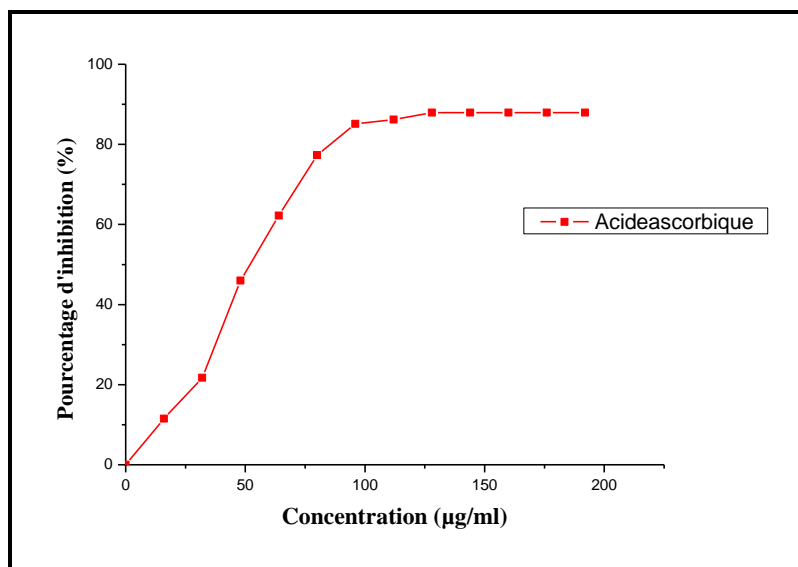


Figure 6 : Pourcentages d'inhibition du DPPH* en fonction des concentrations de l'acide ascorbique. **F₀** : Extrait brut ; **F₁** : Fraction chloroformique ; **F₂** : Fraction d'acétate d'éthyle ; **F₃** : Fraction butanolique ; **F₄** : Fraction aqueuse.

Les résultats obtenus montrent que la fraction obtenue avec l'acétate d'éthyle des fruits et celle des feuilles du *Capparis spinosa* L. présentent des activités antioxydantes importantes, avec des CI_{50} de $6,18 \pm 0,70$ mg/ml et $11,57 \pm 0,50$ mg/ml pour les fruits et les feuilles respectivement.

L'activité antioxydante de l'acide ascorbique, pris comme antioxydant de référence, est mesurée par la même méthode en respectant le même mode opératoire. Ce dernier a manifesté une capacité plus puissante sur le radical libre DPPH* par rapport aux extraits des feuilles et fruits du *Capparis spinosa* L., ce résultat est justifié par la valeur obtenue de l'acide ascorbique : $CI_{50} = 52,5 \pm 1,5$ µg/ml.

L'extrait qui possède la plus basse valeur de CI_{50} , exerce l'activité anti-radicalaire la plus puissante. Nous constatons aussi que l'extrait d'acétate d'éthyle des fruits a présenté une activité antioxydante plus élevée que celle des feuilles. Nous notons aussi qu'il n'y a pas une corrélation entre la teneur des polyphénols et l'activité antioxydante, puisque l'activité antioxydante des fruits avec une teneur en polyphénols ($3,33 \pm 0,20$ mg eqAG/g) est plus élevée que celle des feuilles avec une teneur en polyphénols ($19,76 \pm 0,5$ mg eqAG/g). Ce résultat montre que l'activité antioxydante ne dépend pas seulement de la concentration des polyphénols, mais également de la nature et la structure des molécules antioxydantes présentes dans l'extrait. Généralement, les polyphénols ayant un nombre élevé des groupements hydroxyles présentent une activité antioxydante très importante [27, 30]. Le même résultat a été obtenu par Chahrazed et al., (2014) [31]. En revanche plusieurs travaux dans la littérature ont montré une corrélation entre l'activité antiradicalaire et la teneur en polyphénols [32, 33]. Une étude approfondie est nécessaire afin de caractériser les molécules responsables de l'activité antioxydante, et par conséquent établir une relation activité-structure chimique.

4. CONCLUSION

L'analyse qualitative et quantitative de l'huile essentielle du *Capparis spinosa* L. nous a permis d'identifier 40 composés dont le composé majoritaire est le carvacrol. Le criblage phytochimique indique que les deux organes de la plante contiennent des métabolites secondaires bioactifs, à savoir : les alcaloïdes, les tanins et les terpénoïdes. Par ailleurs les feuilles sont riches en polyphénols que les fruits, et les fruits ne contiennent pas de flavonoïdes. D'un autre côté l'étude de l'activité antioxydante par la méthode de DPPH* a montré que les fractions d'acétate d'éthyle des deux organes de la plante ont une activité importante. Les résultats obtenus nous mènent à viser loin et à ouvrir des horizons pour réaliser la valorisation de la *Capparis spinosa* et exploiter ses polyphénols dans plusieurs domaines.

5. REFERENCES

- 1 Satyanarayana T., Mathews A., Vijetha P. phytochemical and pharmacological Review of Some Indian Capparis Species. *Pharmacognosy Reviews*. 2008;2 (4): 36-45. Available: https://www.researchgate.net/profile/Vijetha_Pendyala2/publication/316964958
- 2 Lemhadri A., Eddouks M., Sulpice T., Burcelin R. Anti-hyperglycaemic and Anti-obesity Effects of *Capparis spinosa* and *Chamaemelumnobile* Aqueous extracts in HFD Mice. *American Journal of Pharmacology and Toxicology*. 2007; 2:106-110. Available: <http://thescripub.com/abstract/10.3844/ajtp.2007.106.110>
- 3 Gadgoli C., Mishra SH. Antihepatotoxic activity of p-methoxy benzoic acid from *Capparis spinosa*. *Journal of Ethnopharmacology*. 1999; 66, 187-192. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10433476>

4. Tesoriere L., Butera D., Gentile C., Livrea MA. Bioactive components of caper (*Capparis spinosa*L.) from Sicily and Antioxidant Effects in a Red Meat Simulated Gastric Digestion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007; 55:8465–8471. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17887802>
5. Marrelli M., Conforti F., Tundis R., Loizzo M.R., Bonesi M., Menichini F., Vaccaio A., Statti G., Curini M. Antioxidant activity of *Capparis ovate* Desf. and *Cynaracardunculus* L. ssp. *cardunculus*. *Planta Med*. 2007; 73:P 470. Available: <https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-2007-987250>
6. Huseini H.F., Hasani-Rnjar S., Nayebi N., Heshmat R., Sigaroodi F.K., Ahvazi M., Alaei B.A., Kianbakht S. *Capparis spinosa*L. (Caper) fruit extractin treatment of type 2 diabetic patients: Arandomized double-blindplacebo-controlledclinical trial. *Complementary Therapies in Medicine*. 2013; 21: 447–452. . Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24050578>
7. Rivera D., Inocencio C., Obón M.C., Alcaraz F. Review of food and medicinal uses of *Capparis* L. subgenus *Capparis* (Capparidaceae). *Econom. Botany*. 2003; 57: 515–534. Available: [https://link.springer.com/article/10.1663/0013-0001\(2003\)057\[0515:ROFAMU\]2.0.CO;2](https://link.springer.com/article/10.1663/0013-0001(2003)057[0515:ROFAMU]2.0.CO;2)
8. Afsharypuor S., Jeiran K., Jazy AA. First investigation of the flavor profiles of leaf, ripe fruit and root of *Capparis spinosa* var. *mucronifolia* from Iran. *Pharm Acta Helv*. 1998; 72 (5):307–309. Available: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2192184>
9. Tlili N., Elfalleh W., Saadaoui E., Khaldi A., Triki S., Nasri N. 2011. The caper (*Capparis* L.): Ethnopharmacology, phytochemical and pharmacological properties. *Fitoterapia*. 2011; 82:93–101. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20851750>
10. Kulisic-Bilusic T., Schmöller I., Schnäbele K., Siracusa L., Ruberto G.The anticarcinogenic potential of essential oil and aqueous infusion from caper (*Capparis spinosa* L.). *Food Chemistry*. 2012; 132: 261–267. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611015275>
11. Janick J., Paull RE. The encyclopedia of fruits and nuts. Edited by Janick J, Purdue University, USA, and Paull RE., University of Hawaii at Manoa, USA.2008 ; pp. 228-231. Available: <http://www.cabi.org/bookshop/book/9780851996387>
12. Adams R.P. 2007. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. 4th edition Allured Publishing Corporation.
13. Dohou N., Yamni K., Tahrouch S., Idrissi Hassani L.M., Badoc A., Gmira N. Screening Phytochimique d'une endémique IBÉRO MAROCAINE: *Thymelaealythroides*. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*. 2003; 142:61–78. Available: <http://www.socpharmbordeaux.asso.fr/pdf/pdf-142/142-061-078.pdf>
14. DIALLO A. Etude de la phytochimie et des activités biologique de *Syzygium guineense*; Thèse de Doctorat en Pharmacie, Université BAMAKO, MALI.2005 ; p: 38-47. Available: <http://www.keneva.net/fmpos/theses/2005/pharma/pdf/05P26.pdf>
15. BEKRO Y.A., BÉKRO J.M.,BOUA B.B., TRA BI F.H. & ÉHILÉ E.E.; Etude ethnobotanique et screening phytochimique de *Caesalpinia benthamiana*; Sciences et Natures, Ed: Herend et Zarcucci. 2007; 4 (2): 217-225. Available: <https://www.ajol.info/index.php/scinat/article/viewFile/42146/59006>
16. Bruneton J. Pharmacognosie, Phytochimie et plantes médicinales. 4^{ème} Edition. Technique et Documentation, 1268p. 2009. Available : <https://www.amazon.fr/Pharmacognosie-Phytochimie-m%C3%A9dicinales-Jean-Bruneton/dp/2743011882>
17. N'Guessan K., Beugré K., Guédé N. Z., Dossahoua T. R. ; Laurent A. Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire). *Sciences et Nature*. 2009; 6(1):1–15. Available:<http://www.ethnopharmacologia.org/prelude/pdf/biblio-hg-53-guessan.pdf>
18. Bruneton J., 1993. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 2^{ème} édition. Édition Tec et Doc .Paris, France.
19. Singleton V.L., Orthofer R., and Lamuela-Raventos R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin Ciocalteu reagent. *Method.Enzymol*. 1999 ; 299: 152-178. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007668799990171>
20. Kosalec I., Bakmaz M., Pepeljnjak S. and Vladimir-Knez E. Quantitative analysis of the flavonoids in raw propolis from northern Croatia. *Acta Pharm*. 2004;54:65-72. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15050046>
21. Kulisic-Bilusic T., Blazevic I., Dejanovic B., Milos M., Pifat, G. Evaluation of the antioxidant activity of essential oils from caper (*Capparis spinosa*) and sea fennel (*Crithmum maritimum*) by different methods. *Journal of Food Biochemistry*. 2010; 34:286–302. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1745-4514.2009.00330.x/abstract>
22. Sharaf M., El-Ansari M. A., et Saleh, N. A. Quercetin triglycoside from *Capparis spinosa*. *Fitoterapia*. 2000;71:46–49. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11449469>
23. Tao Y., Chang-H., Gui-xin C., Tao W., Xue-mei C., Zheng-tao W. New alkaloids from *Capparis spinosa*: Structure and X-ray crystallographic analysis. *Food Chemistry*. 2010 ; 123 : 705–710. Available:<https://www.researchgate.net/publication/223565444>
24. Manikandaselvi S. et P. Brindha . Chemical Standardization studies on *Capparis spinosa* L. Academic Sciences. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2014 ; 6(1):47-54. Available: <http://www.ijppsjournal.com/Vol6Suppl1/13.pdf>
25. Fu X., Wu T., Abdurahim M., Su Z., Hou X., Aisa H., Wu H. New spermidine alkaloids from *Capparis spinosa* roots. *Phytochemistry Letters*. 2008;1(1):59-62. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1874390008000037>
26. Meddour A, Yahia M, Benkiki N, Ayachi A. Etude de l'activité antioxydante et antibacterienne des extraits d'un ensemble des parties de la fleur du *Capparis spinosa*. *Lebanese Science Journal*. 2013; 14(1). <http://lsj.cnrs.edu.lb/wp-content/uploads/2015/12/meddour.pdf>
27. Falleh H., Ksouri R., Chaieb K., Karray-Bouraoui N., Trabelsi N., Boulaaba M., Abdely C. Phenolic composition of *Cynara cardunculus* L. organs, and their biological activities .C. R. *Biologies*. 2008; 331: 372-379. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18472083>
28. Yosr Z., TaroubB., Mohamed B. Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities. *Food and Chemical Toxicology*.2010; 48:3144–3152. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027869151000520X>
29. Yue-lan C., Xin L., and Min Z. *Capparis spinosa* protects against oxidative stress in systemic sclerosis dermal fibroblasts. *Arch. Dermatol. Res*. 2010; 302: 349 – 355. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19851777>
30. Torres de pinedo A., Pen alver P., Morales J.C. Synthesis and evaluation of new phenolic-based antioxidant: structure-activity relation ship. *Food Chemistry*. 2007; 103 (1):55-61. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606006108>
31. Chahrazed H., Amel G., Nour elhouda R., Meriem B. Meriem H., Mokhtar S. et Mohamed Y. 2014. Influence des solvants sur le contenu en composés phénoliques et l'activité antioxydante des extraits du *Rhanterium adpressum* . *Annales des Sciences et Technologie*. 2014; 6:1.33-39. Available: <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/5469/1/A060106.pdf>
32. Lamien-Meda A., C. E. Lamien, M.M.Y. Compaoré, R. N.T. Meda, M. Kiendrebeogo, B. Zeba, J. F. Millogo and O. G. Nacoulma. Polyphenol Content and Antioxidant Activity of Fourteen Wild Edible Fruits from Burkina Faso. *Molecules*. 2008; 13:581-594. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18463567>
33. Enujigba V.N.The Antioxidant and Free Radical- Scavenging Capacity of Phenolics from African Locust Bean Seeds (*Parkia biglobosa*). *Advances in Food Sciences*. 2010; (32):2:88-93. Available: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20103228361>

Citer cet article: Fadili kamal,Zerkani hannou, Amalich smail et Zair touriya. ETUDE PHYTOCHIMIQUE ET EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES FEUILLES ET DES FRUITS DU CAPPARIS SPINOSA L. American Journal of Innovative Research and Applied Sciences. 2017; 5(2):108-118.

This is an Open Access article distributed in accordance with the Creative Commons Attribution Non Commercial (CC BY-NC 4.0) license, which permits others to distribute, remix, adapt, build upon this work non-commercially, and license their derivative works on different terms, provided the original work is properly cited and the use is non-commercial. See: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>