

Saponines et métabolites secondaires de l'arganier (*Argania spinosa*)

Dominique Guillaume¹
Zoubida Charrouf²

¹ FRE 2715/Chimie thérapeutique
51, rue cognaq Jay
51100 REIMS
<dominique.guillaume@univ-reims.fr>

² Laboratoire de chimie des plantes
et de synthèse organique et bio-organique,
Faculté des sciences,
Université Mohammed V - Agdal,
BP 1041,
RP Rabat
Maroc
<zcharrouf@menara.ma>

Résumé

L'étude des métabolites secondaires de l'arganier (*Argania spinosa*) a été entreprise dans le but d'identifier des métabolites nouveaux permettant d'augmenter la valeur industrielle puis commerciale de l'arganier. En cas de succès, la protection de l'arganier et une extension de l'arganeraie se trouveraient fortement stimulées. De la partie aérienne de l'arganier, plusieurs flavonoïdes ont été isolés : la myricétine, la quercétine et quatre de leurs dérivés glycosylés. La partie aérienne de l'arganier a également fourni des substances volatiles et des huiles essentielles et quarante-cinq dérivés ont été identifiés. De la pulpe du fruit de l'arganier, la (+)-catéchine, la (-)-épicatéchine, la rutine, l'acide *p*-hydroxybenzoïque et le résorcinol ont été isolés. L'érythrodiol, le lupéol, le spinastérol et la bétuline ont aussi été identifiés. Tous ces métabolites secondaires sont courants et n'apportent que peu de valeur à l'arganier. De façon plus intéressante, l'arganier est riche en saponines et la structure de quinze de ces composés, issus de différentes parties de l'arbre, a été identifiée. Toutes les saponines identifiées à ce jour ont comme génine un dérivé de type Δ -12oléanane fortement hydroxylé [acide protobassique ou acide 16 α -hydroxyprotobassique pour les saponines issues des fruits (ou des préparations issues de leur transformation), ou la bayogénine pour les saponines du bois]. Toutes les saponines sont de type bidesmosidique avec une chaîne de sucres en positions 3 et 28 de la génine. Les chaînes de sucres peuvent être linéaires ou ramifiées et contenir jusqu'à cinq résidus osidiques. Quelques propriétés biologiques des saponines isolées du tourteau ont été déterminées. Ces saponines sont mollusquicides et antifongiques. Elles possèdent également une activité anti-inflammatoire consécutive à une interaction avec les leucotriènes. La toxicité aiguë des saponines a été évaluée : leur DL₅₀ est de 1,3 g/kg. Suite à une administration chronique, les saponines du tourteau provoquent une diminution de la glycémie et induisent une toxicité rénale. Ces saponines présentent aussi une activité antioxydante et stimulent la lipolyse *in vitro*. Elles protégeraient aussi l'ADN des effets néfastes des UVB.

Mots clés : productions végétales ; métabolisme ; transformation, commercialisation.

Abstract

Saponins and secondary metabolites of the argan tree (*Argania spinosa*).

The secondary metabolites of the argan tree (*Argania spinosa*) were studied to look for identify new metabolites that might increase the tree's industrial and commercial value, thus stimulating its protection and even the extension of argan groves. Several flavonoids were isolated from its trunk: myricetin, quercetin and four of their glycosylated derivatives. The trunk of the argan tree also furnishes volatile compounds and essential oils; forty-five such derivatives have been identified. Substances isolated from the pulp of its fruit include (+)-catechin, (-)-epicatechin, rutin, *p*-hydroxybenzoic acid, and resorcinol. Erythrodiol, lupeol, spinasterol and betulin have also been identified. All of these secondary metabolites are common and add little value to the argan tree. More interestingly, the argan tree is rich in saponins and structures of fifteen of these compounds, from different parts of the tree, have been identified. All the saponins so far identified have a strongly hydroxylated D-12oleanane: [protobassic acid or 16 α -hydroxyprotobassic derivative as the genin (aglycon) for the saponins from fruits (or fruit product preparations), and bayogenin for the wood saponins]. All the saponins are bidesmosidic with a sugar chain in positions 3 and 28 of the aglycon. These chains may be linear or branched and contain up to five osidic residues. We have also identified various biological properties of saponins isolated from the oilcake. These saponins are mollusci-

Tirés à part : D. Guillaume

cidal and antifungal. Leukotriene interaction induces antiinflammatory activity. Acute toxicity testing shows an LD₅₀ of 1.3 g/kg. Chronic administration of oilcake saponins reduces blood glucose and induces renal toxicity. These saponins are also antioxidant and stimulate *in vitro* lipolysis. They may also protect DNA from the harmful effects of UV-B.

Key words: vegetal productions; metabolism; processing, marketing.

On appelle métabolites secondaires des composés biosynthésés naturellement par les végétaux mais qui ne participent pas directement au métabolisme végétal. De nombreux métabolites secondaires possèdent des propriétés thérapeutiques et sont (ou ont été) utilisés en médecine humaine.

Une étude systématique des métabolites secondaires de l'arganier a été développée depuis les années 1980 afin de voir dans quelle mesure il est possible d'accroître la valeur économique de l'arganeraie et partant favoriser son extension à terme. Les résultats de cette étude ont permis la mise en évidence, au sein des différentes parties de l'arganier, d'une large diversité de métabolites secondaires. À côté de molécules fréquemment rencontrées dans la plupart des végétaux supérieurs (triterpènes, stérols, flavonoïdes...), des molécules de structure originale et appartenant au groupe des saponines ont pu être isolées. De multiples saponines, extraites par ailleurs d'espèces végétales autres que l'arganier, possèdent des propriétés thérapeutiques suffisamment encourageantes pour justifier des investigations poussées [1]. D'autres saponines semblent impliquées dans des phénomènes phytoprotecteurs [1]. Des applications dans les domaines alimentaires ou cosmétologiques sont également à l'étude. Tout cela indique clairement que cette famille chimique de métabolites secondaires possède un potentiel intéressant dans de nombreux domaines. De ce fait, l'analyse de plusieurs parties de l'arganier (bois, tourteau, coque et pulpe du fruit) a été effectuée et de nombreuses saponines de structures différentes et souvent originales ont pu être isolées puis identifiées et les propriétés de certaines d'entre elles ont été évaluées.

Cet article décrit rapidement, dans un premier temps, les métabolites secondaires communément rencontrés dans les végétaux supérieurs et également isolés de l'arganier et détaille plus longuement, dans un second temps, la spécificité structurale des saponines de l'arganier.

Les métabolites secondaires ubiquitaires de l'arganier

La partie aérienne de l'arganier est particulièrement riche en flavonoïdes. Cette fraction métabolique peut aller jusqu'à composer 17 % des feuilles et tiges mélangées [2, 3]. Les flavonoïdes sont des dérivés phénoliques et la myricétine et la quercétine, deux composés par ailleurs très largement rencontrés dans le monde végétal, sont les flavonols majoritaires de la partie aérienne de l'arganier [4]. À côté de ces deux composés, quatre de leurs dérivés glycosylés ont également été identifiés : la myricétine-3-O-galactoside, l'hyperoside (quercétine-3-O-galactoside), la myricitrine (myricétine-3-O-rhamnoside) et la quercitrine (quercétine-3-O-rhamnoside) [2, 5].

D'autres dérivés phénoliques ont également été isolés de la pulpe du fruit : la (+)-catéchine, la (-)-épicatéchine, la rutine et l'acide *p*-hydroxybenzoïque [3, 6]. La teneur en flavonoïdes de la pulpe de fruits varie selon le degré de maturité des fruits ainsi que selon des critères plus complexes, génotypiques semble-t-il, dont l'impact se refléterait également dans la forme du fruit [6].

Les feuilles de l'arganier renferment aussi des substances volatiles [2]. La concentration de ces dernières a été évaluée à 98 mg/g de feuilles sèches [2]. La nature des composés formant la fraction volatile des feuilles a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse [2]. Parmi les 25 composés détectés, 19 ont pu être identifiés sans ambiguïté [2, 3]. Le composé majoritaire (51,2 %) est le 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène.

La teneur en huiles essentielles des feuilles est de 0,03-0,05 % [7]. Sur les 33 composés détectés dans cette fraction, la structure de 26 d'entre eux a été déterminée. Cela a clairement démontré que la fraction des

huiles essentielles des feuilles d'arganier est principalement composée de sesquiterpénoïdes oxygénés [7].

Les substances volatiles de la pulpe et de la coque des fruits de l'arganier ont été analysées [2]. Dans cette fraction de la plante, le résorcinol a été identifié comme étant le composé majoritaire (73,5 %). Le 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène, composé majoritaire des substances volatiles des feuilles, n'a été détecté que dans la coque des fruits et comme composé minoritaire.

Enfin, la composition de la fraction renfermant des composés de plus haut poids moléculaire contenus dans la fraction lipidique des feuilles a été étudiée [8]. Plusieurs triterpènes mono- ou dihydroxylés ubiquitaires tels que l'érythrodiol et le lupéol ont été identifiés. Des stérols tels que le spinastérol et le schotténol ainsi que des tocophérols composent également la fraction insaponifiable de l'extrait lipidique des feuilles [9].

En plus de ces mêmes dérivés, le bétulinaldéhyde et la bétuline ont été isolés de l'insaponifiable de l'extrait lipidique de la pulpe des fruits, [10, 11].

À partir du latex de la pulpe des fruits, les *cis* et *trans*-polyisoprènes ont été identifiés [12].

La plupart des composés mentionnés jusqu'alors sont ubiquitaires et n'apportent pas de spécificité métabolique à l'arganier. Cependant, il a été montré que l'extrait flavonoïdique total des feuilles de l'arganier possède une activité antimicrobienne [5]. Cette même fraction possède une activité antiradicalaire et antioxydante ainsi que des capacités de protection cellulaire contre les rayonnements UVA et UVB [13]. L'effet antioxydant a été confirmé par observation d'une réduction des effets du stress oxydatif produit sur des cellules de peau humaine irradiées aux UV A [13]. L'extrait des flavonoïdes de l'arganier pourrait donc être utilisé en cosmétologie comme protecteur de la peau. La confirmation de ces effets *in vivo* permettrait une forte valorisation des feuilles de l'arganier. La récolte des feuilles pourrait survenir lors du dépres-

sage réalisé pour améliorer la productivité de l'arganeraie.

Les saponines de l'arganier

Généralités

Les saponines sont des molécules composées de deux entités : une génine (aussi appelée aglycone) et une fraction glycoside. Les génines des saponines de l'arganier isolées jusqu'à présent appartiennent toutes au groupe des triterpènes, ce qui signifie que ce sont des génines contenant trente atomes de carbone. En fonction du mode de liaison réunissant ces trente atomes de carbone, des sous-familles de triterpènes ont été déterminées. Les génines des saponines de l'arganier appartiennent toutes à la sous-famille des « Δ 12-oléananes ».

Certains atomes de carbone du squelette triterpénique des génines peuvent être oxydés et être alors substitués par un groupement hydroxyle ou être sous forme de groupement acide carboxylique. Sur ces positions privilégiées, il est alors possible que des sucres (glycosides) soient fixés. L'ensemble des sucres fixés sur la génine d'une saponine constitue la fraction glycosidique. Selon les saponines, cette dernière peut être composée d'un seul sucre ou d'une seule chaîne de sucre qui peut être linéaire ou ramifiée. Il est également possible que plusieurs chaînes (linéaires ou ramifiées) de sucre(s) substituent différentes positions du squelette triterpénique par l'intermédiaire de différentes fonctions hydroxyles ou acide carboxylique. Il est fréquent de rencontrer des saponines dans lesquelles deux chaînes de sucres sont présentes, auquel cas on parlera de bidesmosides, par opposition aux monodesmosides, saponines pour lesquelles une seule chaîne de sucre est fixée sur la génine.

Saponines du tourteau

Le tourteau est le nom donné au résidu obtenu après pressage des amandons. Lors de la préparation traditionnelle de l'huile, le tourteau est de couleur brune et sa haute valeur énergétique fait qu'il est utilisé traditionnellement pour nourrir les bovins [14]. Lorsque l'huile est obtenue par pressage mécanique des amandons, le tourteau est de couleur blanchâtre, friable et très amer. Sa teneur résiduelle en huile est nettement inférieure à celle

du tourteau obtenu par préparation traditionnelle de l'huile.

Les saponines du tourteau obtenu après pressage mécanique des amandons ont été les premières à être analysées [3, 15, 16]. Après dégraissage complet du tourteau par lavage à l'hexane, les saponines ont été extraites par partition entre l'eau et le *n*-butanol. Dans ces conditions expérimentales, la concentration du tourteau en saponines est d'environ 0,5 %.

Sept saponines ont été isolées du tourteau de l'arganier. Parmi celles-ci, deux saponines avaient déjà été isolées indépendamment chez d'autres espèces végétales. L'une des saponines déjà connues avait été nommée « mi-saponine A » [17], l'autre était restée sans dénomination [18]. Les saponines nouvelles ainsi que cette dernière ont été nommées « arganine A-F » (la structure des saponines est présentée à l'Annexe 1).

Les génines des sept saponines isolées du tourteau de l'arganier sont toutes de type triterpénique Δ 12-oléanane. Dans chaque cas, un acide carboxylique est rencontré en position 28 et toutes les génines sont polyhydroxylées : trois des sept saponines isolées du tourteau sont pentahydroxylées et les quatre autres sont tétrahydroxylées. Les positions 2, 3, 6, et 23 des génines de toutes les saponines isolées du tourteau jusqu'à ce jour sont toujours hydroxylées, l'unique variation porte sur la position 16 qui peut être hydroxylée ou non. Les sept saponines isolées du tourteau sont toutes des bidesmosides, les chaînes de sucres substituant les positions 3 et 28. La fraction glycosidique des saponines du tourteau est constituée d'une combinaison de cinq sucres : deux hexoses (le glucose et le rhamnose) et trois pentoses (l'arabinose, le xylose et l'apiose). La fraction glycosidique des arganines A, B, D et E est constituée de deux chaînes de sucres. L'une d'elles est constituée d'un enchaînement de 2 glucoses, reliés entre eux entre les positions 1 et 6 (glucose1-6glucose) et substituant la génine en position 3 par l'intermédiaire d'une liaison éther. L'autre chaîne de sucres est fixée en position 28 de la génine. Pour ces quatre saponines un enchaînement linéaire de sucres arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1rhamnose (arganine A et D) ou arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1apiose (arganine B et E) est rencontré. La liaison entre la position 28 de la génine et le tétrasaccharide se fait par l'intermédiaire d'une liaison ester. Les arganines A, D et B, E se différencient par la nature de leur génine qui est

hydroxylée en position 16 (acide 16 α -OH protobassique) dans le cas des arganines A et B uniquement. Dans le cas des arganines C et F, un seul résidu glucose substitue, par l'intermédiaire d'une liaison éther, la position 3 de la génine qui n'est hydroxylée en position 16 que dans le cas de l'arganine C. Sur la position 28, le tétrasaccharide arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1rhamnose déjà observé pour les arganines A et D est rencontré pour l'arganine C alors que la chaîne de sucres arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1apiose est retrouvée pour l'arganine F. La fraction glycosidique de la mi-saponine A est constituée d'un résidu glucose éthérifiant la position 3 de la génine et d'une chaîne arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1rhamnose en position 28 ; la génine de la mi-saponine A n'est pas hydroxylée en position 16 (acide protobassique).

Saponines du bois de l'arganier

Le bois de l'arganier est particulièrement riche en saponines, celles-ci étant retrouvées à une concentration d'environ 6 %, soit une concentration douze fois supérieure à celle des saponines du tourteau. Cette forte concentration associée aux propriétés antifongiques et antibiotiques observées pour certaines saponines a conduit à proposer l'hypothèse de l'implication des saponines de l'arganier dans sa longévité exceptionnelle et sa forte résistance aux agressions exogènes. L'isolement des saponines du bois séché d'arganier a été réalisé par extraction à l'aide d'un alcool de bas point d'ébullition puis partition entre l'eau et le *n*-butanol.

Trois saponines bidesmosidiques différentes de celles isolées du tourteau ont été obtenues à partir du bois de l'arganier [16, 19]. Aucune de ces trois saponines n'avait été isolée antérieurement. Elles ont été nommées arganines G, H, J. Les arganines G et J sont les saponines majoritaires. De façon curieuse, alors que toutes les génines des saponines isolées du tourteau étaient hydroxylées en positions 6 et/ou 16, la génine des trois saponines du bois a été identifiée comme étant la bayogénine, un triterpène de la famille des Δ 12-oléanane oxydé en position 2, 3 et 23 mais non hydroxylé en position 6 et en position 16. La fraction glycosidique des arganines G, H, J est constituée d'un disaccharide glucose4-1apiose substituant la position 3 de la bayogénine par une liaison éther. La position 28 de l'arganine G n'est estérifiée

que par un seul ose (le glucose). Dans le cas de l'arganine H, l'estérification est accomplie par un autre ose (l'arabinose). Dans le cas de l'arganine K, une chaîne tétrasaccharidique linéaire arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1apiose déjà rencontrée dans des saponines isolées du tourteau, estérifie la position 28.

Saponines de la coque du fruit de l'arganier

La teneur en saponines de la coque du fruit de l'arganier est d'environ 1%, teneur assez proche de celle observée chez le tourteau. L'isolement de ces saponines a été réalisé à partir d'enveloppes séchées, pulvérisées et dégraissées. Une extraction successivement alcoolique puis aqueuse a permis d'obtenir la fraction brute des saponines à partir de laquelle quatre saponines pures ont été isolées [20].

Trois des quatre saponines de la coque du fruit de l'arganier, ont l'acide protobassique comme génine, la génine de la quatrième étant l'acide 16 α -protobassique. Remarquablement, ces deux triterpènes constituaient les aglycones des saponines du tourteau mais étaient absents des saponines du bois. Deux des quatre saponines isolées de la coque du fruit de l'arganier avaient déjà été identifiées dans d'autres espèces de végétaux supérieures [17, 21]. Pour ces deux composés connus, leur génine est l'acide protobassique. Dans les deux cas, celui-ci est substitué en position 28 par un enchaînement arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1rhamnose. La différence entre ces deux saponines porte uniquement sur la fraction osidique substituant, *via* une fonction éther, la position 3 de la génine : un dissaccharide glucose3-1glucose dans un cas ou un seul résidu glucose dans l'autre cas.

Les deux saponines originales isolées de la coque du fruit de l'arganier comportent toutes deux une fraction osidique identique : un dissaccharide glucose4-1glucose qui éthérifie la position 3 de la génine et une chaîne ramifiée arabinose2-1rhamnose4-(3-1rhamnose)-1xylose3-1rhamnose qui estérifie la génine en position 28. Ces deux composés constituent le premier exemple de saponines isolées de l'arganier dont une chaîne de sucre est ramifiée. La différence entre ces deux saponines repose sur la nature de leur génine : la génine de l'une des deux saponines est l'acide protobassique tandis que celle de l'autre saponine est l'acide 16 α -hydroxyprotobassique.

Saponines de la pulpe des fruits de l'arganier

La pulpe des fruits de l'arganier est pauvre en saponines, dont la concentration n'est que de 0,02%. L'extraction des saponines a été réalisée à partir de la pulpe séchée et dégraissée. Une seule saponine, de nature bidesmosidique et nommée arganine K, a été isolée de la pulpe des fruits de l'arganier [22]. Sa génine est l'acide 16 α -hydroxyprotobassique déjà rencontré dans les saponines du tourteau ou de l'enveloppe des graines. La fraction glycosidique de cette saponine est constituée d'un enchaînement glucose3-1glucose éthérifiant la position 3 de la génine et du tétrasaccharide arabinose2-1rhamnose4-1xylose3-1rhamnose estérifiant la position 28 de l'acide 16 α -hydroxyprotobassique. L'arganine K se différencie donc de l'arganine A par le site de jonction entre les deux glucoses formant le disaccharide qui substitue la position de la génine. Ce disaccharide est un glucose1-6glucose dans le cas de l'arganine A et un glucose1-3glucose dans le cas de l'arganine K.

Quinze saponines ont donc été identifiées à ce jour à partir de différentes parties de l'arganier. Il est intéressant de noter que les saponines provenant du fruit de l'arganier (ou de préparations issues des fruits telles que le tourteau) possèdent comme génine l'acide 16 α -hydroxyprotobassique ou l'acide protobassique alors que toutes les saponines du bois possèdent la bayogénine comme aglycone. Cela démontre une spécificité enzymatique différente au sein de ces deux parties de la plante. La position 3 de la génine est fréquemment éthérifiée par des mono- ou des disaccharides dont le glucose est le plus souvent un constituant. La position 28 est généralement estérifiée par une longue chaîne de sucre, souvent un tétrasaccharide.

Propriétés biologiques des saponines de l'arganier

L'activité mollusquicide et antifongique des saponines étant largement documentée [1], l'activité, dans ces deux domaines, des saponines extraites du tourteau de l'arganier a été évaluée. Ainsi, la détermination de l'activité mollusquicide, vis-à-

vis de *Biomphalaria glabrata*, du mélange des saponines du tourteau de l'arganier a été réalisée. Cela a permis de démontrer une activité inhibitrice à une concentration de 400 μ g/mL [23]. L'activité antifongique du même mélange de saponines a été évaluée à l'égard de *Cladosporium cucumerinum* et *Polysticus versicolor*. Une activité inhibitrice a été observée pour des concentrations de 12,5 et 50 μ g/mL, respectivement [23].

L'activité analgésique et anti-inflammatoire des saponines de l'arganier a été évaluée sur les rats et les souris [24]. Aucune activité analgésique centrale n'a pu être mise en évidence, mais une activité anti-inflammatoire a été observée, consécutivement à une administration par voie orale, à des doses voisines de 500 mg/kg. Une interaction avec les leucotriènes dérivés de la cascade arachidonique a été proposée pour expliquer l'origine de cette activité. La toxicité aiguë et chronique des saponines de l'arganier a été également déterminée sur le rat et la souris [25]. Pour la toxicité aiguë par voie orale, une DL₅₀¹ de 1,3 g/kg a été déterminée. Concernant la toxicité chronique, une diminution de la glycémie ainsi qu'une possible toxicité rénale ont été observées après trois mois d'administration à des doses de 100 et 200 mg/kg.

L'activité antiradicaux libres des saponines du tourteau a été déterminée. Contre la diphénylpicrylhydrazine (DPPH), une IC₂₅ = 85 mM a été observée alors qu'une IC₂₅ = 560 mM a été établie contre les radicaux hydroxy² [26]. Des tests utilisant des adipocytes humains ont également montré que, *in vitro*, les saponines du tourteau sont des activateurs de la lipolyse [27]. Les saponines du tourteau stimulerait également la biosynthèse du glutathion produit par des cultures de fibroblastes humains [27]. Ces résultats suggèrent que des préparations obtenues à partir des saponines du tourteau de l'arganier pourraient, par exemple, facilement être incluses dans la formulation de crèmes amincissantes ou antirides.

Dans le domaine du traitement des affections cutanées, les saponines du tourteau auraient des propriétés protectrices de l'ADN contre les UVB [27]. Elles possèdent aussi des propriétés antiacnéiques [28]. Elles réduisent également la séborrhée et sont des inhibiteurs de la 5- α -

¹ DL₅₀ : dose létale pour 50 % des animaux évalués.

² IC₂₅ : concentration inhibant 25 % de l'activité.

réductase de la testostérone [28]. La possibilité de l'utilisation des saponines du tourteau en thérapeutique hormonale reste cependant encore à établir.

Conclusion

Les saponines et les flavonoïdes de l'arganier s'avèrent être les métabolites secondaires possédant le meilleur potentiel d'utilisation industrielle et représentent donc un espoir de débouchés nouveaux justifiant soit une augmentation de la superficie de l'arganeraie ou au moins un accroissement de sa valeur commerciale. Une confirmation de l'activité des saponines ou des flavonoïdes observée dans le domaine de la cosmétologie pourrait à elle seule justifier l'encouragement du renouveau de la culture de l'arganier. Si toutes les évaluations biologiques des saponines ont jusqu'ici porté uniquement sur les saponines du tourteau, alors que le bois est beaucoup plus riche en saponines, c'est parce que les saponines du tourteau peuvent être obtenues de façon non dégradative pour l'arganeraie. En effet, malgré un rendement d'extraction réduit, la grande quantité de tourteau disponible suite à l'augmentation de la production d'huile d'argan rend la disponibilité en saponines non problématique. L'accès aux saponines du tourteau est beaucoup plus facile que l'accès aux saponines du bois qui demande la destruction de l'arbre. De la même façon, l'exploitation industrielle des flavonoïdes des feuilles pourrait se faire sans dommage pour l'arganeraie, car les feuilles pourraient provenir des sous-produits de l'opération de balivage des taillis d'arganier [29]. L'activité intéressante des saponines du tourteau dans le domaine de la dermocosmétique accroît la valeur économique du tourteau qui, auparavant, était seulement considéré comme un sous-produit de la préparation de l'huile d'argan. Pour les mêmes raisons d'accès-

sibilité, les propriétés biologiques des saponines de la pulpe et de la coque du fruit de l'arganier présentent un intérêt certain et leur proximité structurale avec celles du tourteau est particulièrement encourageante. ■

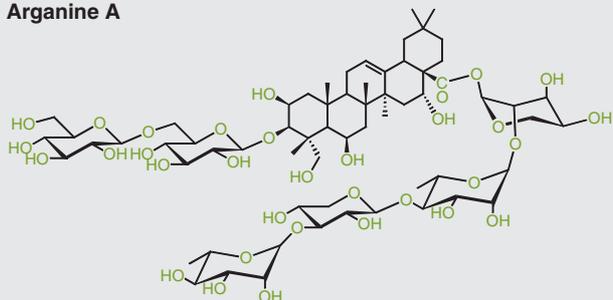
Références

1. Hostettmann K, Marston A. *Saponins*. Cambridge : Cambridge University Press, 1995.
2. Tahrouch S, Rapior S, Bessière JM, Andary C. Les substances volatiles de *Argania spinosa* (Sapotaceae). *Acta Bot Gallica* 1998 ; 145 : 259-63.
3. Charrouf Z, Guillaume D. Secondary metabolites from *Argania spinosa*. *Phytochem Reviews* 2002 ; 1 : 345-54.
4. Charrouf Z. L'arganier, patrimoine marocain et mondial à sauvegarder et à protéger : mini revue sur la composition chimique et sur les essais de valorisation. *Al Biruniya Revue Marocaine de Pharmacognosie* 1995 ; 2 : 119-26.
5. El Kabouss A, Charrouf Z, Oumzil H, et al. Caractérisation des flavonoïdes des feuilles de l'arganier (*Argania spinosa* (L.) Skeels, sapotaceae) et étude de leur activité anti-microbienne. *Actes Inst Agron Vét* 2001 ; 21 : 157-62.
6. Chernane H, Hafidi A, El Hadrami I, Ajana H. Composition phénolique de la pulpe des feuilles d'arganier (*Argania spinosa* L. Skeels) et relation avec leurs caractéristiques morphologiques. *Agrochimica* 1999 ; 43 : 137-50.
7. El Kabouss A, Charrouf Z, Faid M, Garneau FX, Collin G. Chemical composition and antimicrobial activity of the leaf essential oil of *Argania spinosa* L. Skeels. *Essent Oil Res* 2002 ; 14 : 147-9.
8. Chahboun J. *La filière triterpénique dans les lipides des feuilles d'Argania spinosa*. Thèse, université de Perpignan, 1993.
9. Charrouf Z, Guillaume D. Ethnoeconomical, ethnomedical, and phytochemical study of *Argania spinosa* (L.) Skeels. *J Ethnopharmacol* 1999 ; 67 : 7-14.
10. Charrouf Z, Fkih-Tétouani S, Rouessac F. Occurrence of erythrodiol in *Argania spinosa* (sapotaceae). *Al Biruniya Revue Marocaine de Pharmacognosie* 1990 ; 6 : 135-8.
11. Charrouf Z, Fkih-Tétouani S, Charrouf M, Mouchel B. Triterpènes et stérols extraits de la pulpe d'*Argania spinosa* (L.), Sapotaceae. *Plantes Med Phytother* 1991 ; 25 : 112-7.
12. Fellat-Zarrouk K, Smoughen S, Maurin R. Étude de la pulpe du fruit de l'arganier (*Argania spinosa*) du Maroc. Matière grasse et latex. *Actes Inst Agron Vét* 1987 ; 7 : 17-22.
13. Pauly G, Henry F, Danoux L, Charrouf Z. Cosmetic and/or dermapharmaceutical composition containing extracts obtained from the leaves of *Argania spinosa*. Pat Appl EP 12 13025, 2002.
14. Charrouf Z, Guillaume D, Driouch A. L'arganier : un atout pour le Maroc. *Biofutur* 2002 ; 220 : 54-7.
15. Charrouf Z, Wieruszki JMFkih-Tetouani S, Leroy Y, Charrouf M, Fournet B. Triterpenoid saponins from *Argania spinosa*. *Phytochemistry* 1992 ; 31 : 2079-86.
16. Charrouf Z, Guillaume D. Chemistry of the secondary metabolites of *Argania spinosa* (L.) Skeels. *Curr Topics Phytochem* 2002 ; 5 : 99-102.
17. Kitagawa I, Inada A, Yusioka I. Saponin and saponol-XII. Misaponin A and D, two major bidesmosides from the seed kernels of *Madhuca longifolia* (L.) Macbride. *Chem Pharm Bull* 1975 ; 23 : 2268-78.
18. Gariboldi P, Verotta L, Gabetta B. Saponins from *Crossopteryx febrifuga*. *Phytochemistry* 1990 ; 29 : 2629-35.
19. Oulad Ali A, Kirchner V, Lobstein A, et al. Structure elucidation of three triterpene glycosides from the trunk of *Argania spinosa*. *J Nat Prod* 1996 ; 59 : 193-5.
20. Alaoui A, Charrouf Z, Soufiaoui M, et al. Triterpenoid saponins from the shell of *Argania spinosa* seeds. *J Agric Food Chem* 2002 ; 50 : 4600-3.
21. Lavaud C, Massiot G, Becchi M, Misra G, Nigam K. Saponins from three species of *Mimusops*. *Phytochemistry* 1996 ; 41 : 887-93.
22. Alaoui A, Charrouf Z, Dubreucq G, Maes E, Michalski JC, Soufiaoui M. Saponins from the pulp of *Argania spinosa* (L.) Skeels (sapotaceae). International Symposium of the Phytochemical Society : Lead compounds from higher plants. Lausanne, 2001.
23. Charrouf Z. Valorisation d'*Argania spinosa* (L.) Sapotaceae : Étude de la composition chimique et de l'activité biologique du tourteau et de l'extrait lipidique de la pulpe. Thèse, université de Rabat, 1991.
24. Alaoui K, Lagorge JF, Cherrah Y, Hassar M, Amarouch H, Roquebert J. Analgesic and anti-inflammatory activity of *Argania spinosa* saponins. *Ann Pharm Fr* 1998 ; 56 : 220-8.
25. Alaoui K, Belabres M, Cherrah Y, et al. Toxicité aiguë et chronique des saponines d'*Argania spinosa*. *Ann Pharm Fr* 1998 ; 56 : 213-9.
26. Alaoui K. *Toxicité et action pharmacologique des saponines du tourteau d'Argania spinosa*. Thèse, université de Casablanca, 1998.
27. Henry F, Danoux L, Charrouf Z, Pauly G. *New potentially active ingredient from Argania spinosa (L.) Skeels cakes*. Réseau de valorisation des plantes médicinales, 2004.
28. Henry F, Danoux L, Pauly G, Charrouf Z. *Use of Argania spinosa extracts as anti-acne agents*. Eur Pat Appl EP 1430900 A1 2004.
29. Pumareda L. *Évaluation de l'impact environnemental de la valorisation cosmétique des feuilles d'Argania spinosa*. Mémoire de fin d'étude, Formation des ingénieurs forestiers, FIF-Engref, Nancy, France, 2004.

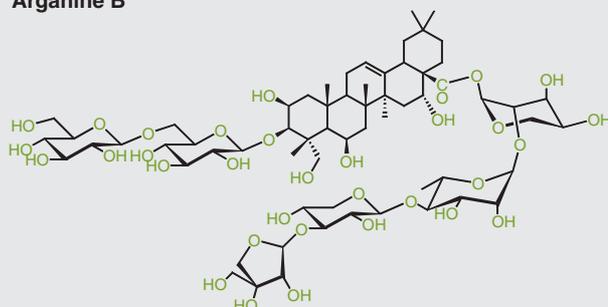
Annexe 1. Structure des saponines de l'arganier

Saponines extraites du tourteau de l'arganier

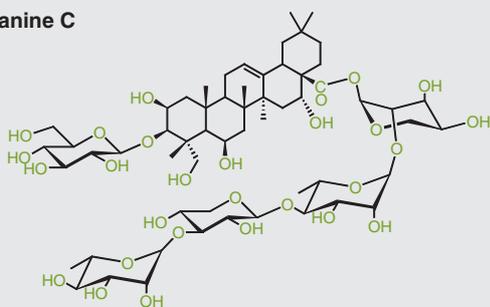
Arganine A



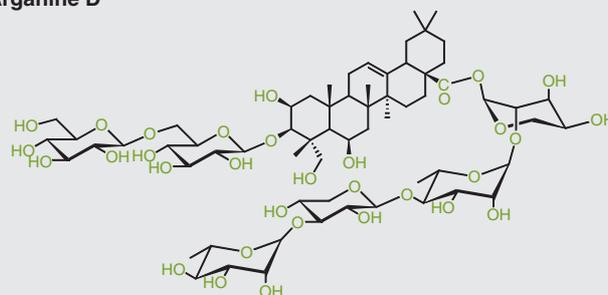
Arganine B



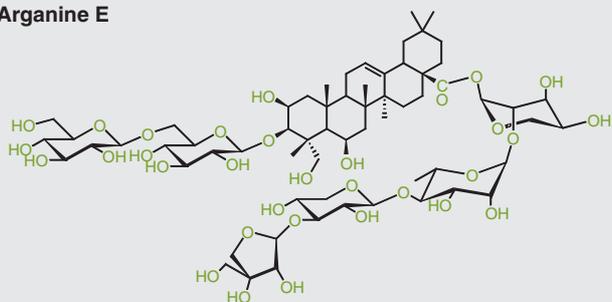
Arganine C



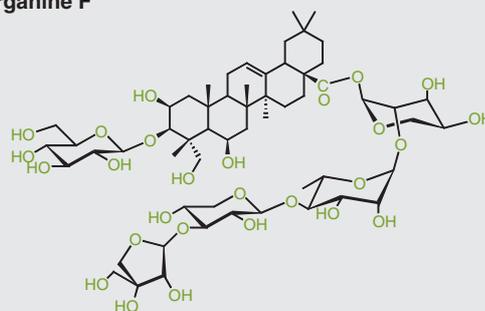
Arganine D



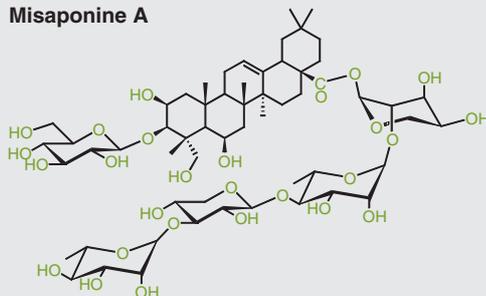
Arganine E



Arganine F



Misaponine A

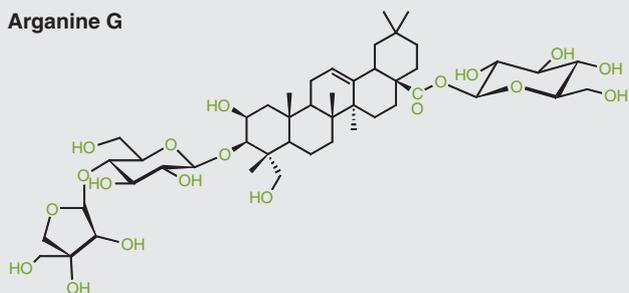


(à suivre)

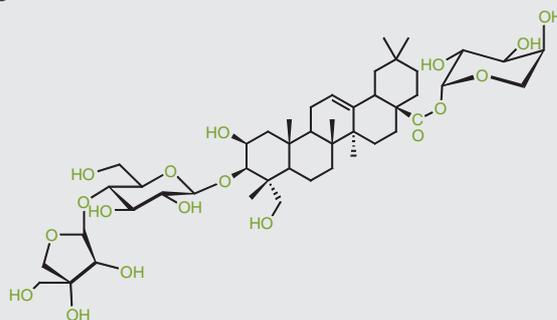
Annexe 1. Structure des saponines de l'arganier (suite)

Saponines extraites du bois de l'arganier

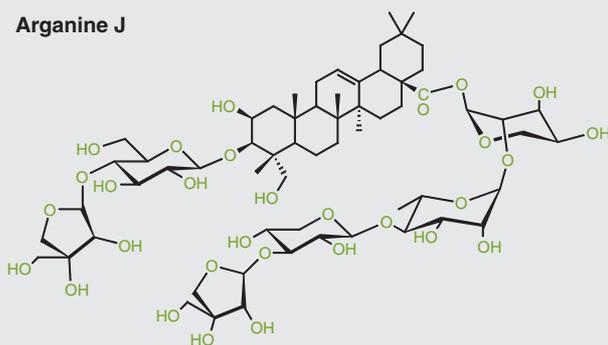
Arganine G



Arganine H



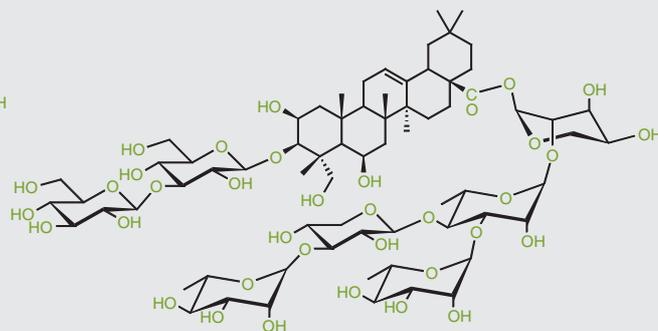
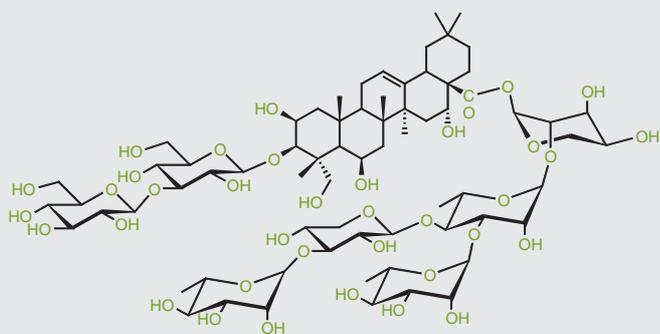
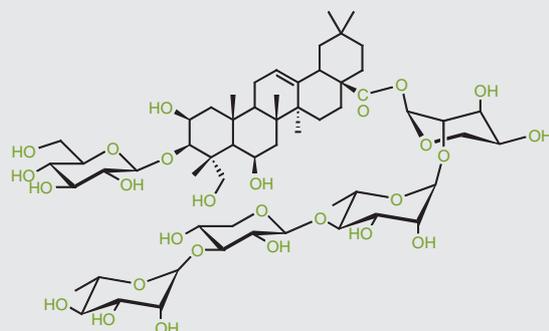
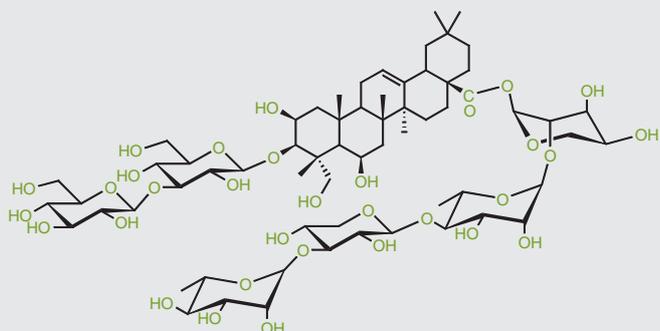
Arganine J



(à suivre)

Annexe 1. Structure des saponines de l'arganier (fin)

Saponines extraites de l'enveloppe des graines d'arganier



Arganine K

