

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Kasdi Merbah –Ouargla-

N° d'ordre:

N° de série:

*Faculté des sciences et de la technologie
et sciences de la matière*

Département de Physique

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité: Chimie Organique

Option: Chimie Organique Appliquée

Présenté par

Hameurlaine Samir

Thème

*Mise en évidence des huiles essentielles contenues dans
les plantes Pituranthos scoparius et Rhantherium
adpressum de la région de Ghardaïa*

Soutenu publiquement le: 13/05/2009

les membres du Jury:

Mr M.R OUAHRANI	Professeur	Université de Ouargla	Président
Mr L. SEGNI	Maître de conférences	Université de Ouargla	Examineur
Mr A. ZELLAGUI	Maître de conférences	Université de Oum El Bouaghi	Examineur
Mr N. GHERRAF	Maître de conférences	Université de Oum El Bouaghi	Rapporteur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Ouargla. Sous la direction de Monsieur GHERRAF NOURADDINE, Maître de Conférences à l'université de Oum El-Bouaghi

Je remercie Monsieur L. SEGNI, maître de conférence à l'université Kasdi Merbeh Ouargla, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime mes profonds remerciements à messieurs M. R. OUAHRANI, Professeur, à l'université de Ouargla. et A. ZALEGHI, maître de conférences à l'université de Oum Elbouaghi, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury de ce mémoire.

Je ne peux bien sur oublier tous mes enseignants de post-graduation que je suis reconnaissant de m'avoir donner les connaissances scientifiques nécessaires pour mener à bien ce travail.

Une pensée particulier pour monsieur LAKDAR BELFAR ingénieur de labo à l'université de Ouargla leur aide et leur encouragement.

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis et notamment mes intimes, laïche, Nabil, Hicham, Hakim, Samir, Raid,...

Je remercie vivement madame MERABET Maître de Conférences a l'université de Jijel pour nous avoir permis de réaliser des spectres de GC-MS au niveau de labo de biologie.

Je dédie enfin ce travail à ma famille pour la patience, le soutien moral et les encouragement qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ma formation.

TNTRODUCTION GENERALE

Au travers des âges, l'homme a pu compter sur la nature pour subvenir à ses besoins de base: nourriture, abris, vêtements et également pour ses besoins médicaux. L'utilisation thérapeutique des extraordinaires vertus des plantes pour le traitement de toutes les maladies de l'homme est très ancienne et évolue avec l'histoire de l'humanité[11].

Bien qu'une grande partie du XXème siècle ait été consacrée à la mise au point de molécules de synthèse, la recherche de nouveaux agents pharmacologiques actifs de sources naturelles a résulté dans la découverte d'un grand nombre de médicaments utiles qui commencent à jouer un rôle majeur dans le traitement de nombreuses maladies humaines[11].

Dan le monde, 80% des populations ont recours à des plantes médicinales pour se soigner, par manque d'accès aux médicaments prescrits par la médecine moderne mais aussi parce que ces plantes ont souvent une réelle efficacité. Aujourd'hui, le savoir des tradipraticiens est de moins en moins transmis et tend à disparaître. C'est pour cela que l'ethnobotanique et l'ethnopharmacologie 'emploient à recenser, partout dans le monde, des plantes réputées actives et dont il appartient à la recherche moderne de préciser les propriétés et valider les usages. La recherche de nouvelles molécules doit être entreprise au sein de la biodiversité végétale en se servant de données ethno pharmacologiques. Cette approche permet de sélectionner des plantes potentiellement actives et d'augmenter significativement le nombre de découvertes de nouveaux actifs[11].

Dans le cadre de nos travaux relatifs aux plantes aromatiques et médicinales de, nous nous sommes intéressés à la composition chimique de l'huile essentielle d'écorce de *Pituranthos scoparius* et *Rhantherium adpressum*, qui n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude(pour la deuxième plante) cela, nous avons en oeuvre une technique d'extraction : l'entraînement à la vapeur d'eau et un technique analytiques : la CPG-SM.

Nous avons étudié deux échantillons d'huile essentielle de *Pituranthos scoparius* et *Rhantherium adpressum* . Les huiles essentielles ont été obtenues à partir de l'écorce par l'entraînement à la vapeur d'eau dans des alambics en verrier. Le matériel végétal a été récolté dans les régions de Ghardaïa (Elghrara).

Nous avons réalisé: l'étude détaillée de la composition chimique de l'huile essentielle, par l'analyse des fractions hydrocarbonées et oxygénées après (analyser des huiles par GC-MS).

Les principales chapitres de ce travail sont traitées selon le plan suivant:

✎ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les plants médicinaux. Cette étude inclut: la définition, aperçu historique des plantes médicinales et les composés secondaires des plantes.

✎ Dans le deuxième chapitre, nous étudierons les généralités sur les huiles essentielles. Cette étude inclut: la définition et la classification de ces derniers, leurs activités biologiques ainsi que leurs biosynthèses et utilisations.

✎ Dans le troisième chapitre, nous passerons en revue les principales techniques conventionnelles utilisées pour l'extraction des huiles essentielles à travers divers exemples, en mettant en évidence leurs avantages et leurs inconvénients.

✎ Le quatrième chapitre rapporte les protocoles et les techniques d'analyses utilisés et quelques caractéristiques principales de la CPG et SM.

✎ Dans le cinquième chapitre de cette mémoire, nous présentons une description botanique des deux plantes, *Pituranthos scoparius* et *Rhanterium adpressum* en se rattachant surtout aux études phytochimiques sur le genre.

✎ Le sixième chapitre est consacré au travail personnel consistant en l'extraction et l'analyse d'huiles par GC-MS.

Enfin une conclusion générale qui résume l'ensemble de résultats obtenus.

I. Les plantes médicinales

I.1. Définition :

La matière médicale, << **Materia Medica** >>, est, à l'origine, l'étude de toutes les matières premières naturelles à usage médical. Actuellement encore appelée **Pharmacognosie**, elle est le plus souvent limitée aux produits bruts d'origine végétale [1].

En dehors des plantes strictement médicinales, elle étudie aussi:

- × Les plantes toxiques.
- × Certains végétaux alimentaires, comme les plantes à caféine et les épices à propriétés physiologiques marquées, les huiles végétales utilisées en diététique, les fruits riches en vitamines.
- × Les plantes à usage surtout industriel, mais ayant quelques applications en pharmacie: plantes à fibres (cotonnier, chanvre, lin), plantes oléagineuses (Arachide, Ricin, Soja), plantes à parfums (Lavande, Rose, etc...) [1].

I.2. Aperçu historiques sur les plantes médicinales:

Les traces de l'utilisation des plantes médicinales existent en chine datent de plus de 5000 ans. Les inscriptions cunéiformes, présentes sur des tablettes sumériennes, de Mésopotamie, prouvent que le pavot était déjà recherché il y a plus de 2000 ans. Le papyrus médical d'Ebert (environ 1500 ans) est le premier recueil consacré aux plantes médicinales, proposant un inventaire de 12 plantes accompagné de leur mode d'utilisation (myrrhe, ricin, ail...) [2].

Les Egyptiens, dont l'histoire remonte à plus de 4 000 ans qui furent les premiers à tirer parti du règne végétal dans un souci esthétique et spirituel. De petites amphores ayant semble-t-il contenues des essences et parfums ont été retrouvées dans les sarcophages des rois. L'essence de térébenthine était déjà utilisée et tout porte à penser que certains parfums étaient déjà obtenus sous forme d'huiles distillées [3].

En Inde, les «veda», livres sacrés contenant tout la sagesse divine, rédigés vers 1500 ans témoignent eux aussi de la connaissance des plantes.

Plus tard, la civilisation Arabe dont Bagdad, Bassora et Damas étaient les principaux centres commerciaux, développa le commerce des épices et des aromates, et donna une grande impulsion à l'art de la distillation. C'est Geber (721-815), qui mentionna le premier de façon écrite, la description de la distillation « sèche » et celle par intermédiaire de l'eau. L'Alambic est

incontestablement associé à Avicenne (930-1037), tout comme le vase florentin est associé à Giovanni Baptista della Porta (1540-1615). Ce dernier, dans son célèbre ouvrage « De distillation » parut en 1567, mentionna les connaissances avancées des Arabes dans le domaine de la distillation. Hermann Boerhaave (1668-1738) fut l'un des premiers à décrire les huiles essentielles d'un point de vue chimique.

A partir du 19^e siècle, les chercheurs ont isolé les principes actifs : morphine (1806), quinine et strychnine (1820), digitaline (1869)...etc [1].

Au début du 20^e siècle, les acquts de la chimiothérapie, résultats de la chimie de synthèse, provoquent le déclin de la médecine à base de plantes.

I.3. Mode d'obtention et récolte[2]:

Des études scientifiques ont permis de définir le moment optimal de la récolte. Ainsi, sont récoltées de préférence:

- × les racines au moment du repos végétatif (automne, hiver);
- × les parties aériennes, le plus souvent au moment de la floraison;
- × les feuilles juste avant la floraison;
- × les fleurs à leur plein épanouissement, voir en bouton (aubépine);
- × les graines, lorsqu'elles ont perdu la majeure partie de leur humidité naturelle.

I.4. Nature de la dessiccation[2]:

Pour assurer une bonne conservation, c'est-à-dire favoriser l'inhibition de toute activité enzymatique après la récolte, éviter la dégradation de certains constituants ainsi que la prolifération bactérienne, le séchage apparaît comme un élément primordial.

Les techniques de dessiccation sont diverses:

- × au soleil et à l'air libre pour les écorces et les racines;
- × à l'abri d'une lumière trop vive pour les fleurs, afin d'éviter une modification de leur aspect, et parfois leur activité (huiles essentielles);
- × avec une température de séchage bien choisie, car la composition chimique peut varier selon les conditions.

I.5. Conservation des plantes médicinales :

Les plantes médicinales, rarement utilisées à l'état frais, doivent être conservées dans de bonnes conditions. Or, une fois récoltée, la plante se fane et meurt; apparaissent alors des processus de dégradations souvent préjudiciables à l'activité thérapeutique des plantes [1]:

Les principes actifs peuvent subir des hydrolyses (ex: hétérosides, alcaloïdes-esters), des oxydations et (ou) des polymérisations (tanins, composés terpéniques des HE), des isomérisations (alcaloïdes de l'ergot de Seigle), des racémisations (hyoscyamine) ... aboutissant à une perte d'activité de la plante. Ces dégradations, de nature enzymatique, nécessitent la présence d'eau. Elles peuvent être évitées par différents moyens parmi lesquels:

- × la dessiccation, qui a pour but d'inhiber l'action des enzymes par élimination d'eau.
- × La stabilisation, qui vise à les détruire [1].

I.6. Propriétés physiologiques:

La diversité des constituants présents dans les HE entraîne des activités physiologiques variées:

- × certaines HE agissent au niveau du tube digestif: ce sont des stomachiques, eupeptiques, carminatifs (ex: essences de Badiane, Menthe, Verveine); d'autres sont cholagogues ou cholérétiques (Sauge); d'autres encore sont vermifuges (Tanaisie, Chénopode) [1].
- × certaines ont des propriétés antiseptiques:
- × -au niveau respiratoire (HE de Pin, d'Eucalyptus, de Niaouli); -au niveau de voies urinaires (HE de Buchu);
- × quelques-unes ont des propriétés stimulantes du système nerveux central; l'exemple le plus important est celui des plantes à anéthol;
- × d'autres, enfin, sont actives, en usage externe, comme anti-inflammatoire, cicatrisant... (Lavande, Romarin, Sauge...) [1].

I.7. Aspects traditionnels:

Un certain nombre de plantes médicinales est encore utilisé de nos jours sous forme de décoction et infusions mais la plupart d'entre elles ont été délaissées au profit de produits pharmaceutiques de synthèse. Cependant, les connaissances actuelles permettent d'analyser ces plantes et souvent de l'activité préconisée par nos ancêtres.

Une relation entre la structure chimique et l'activité biologique est alors tendant, aussi la production des molécules naturelles pourrait entrer dans la composition de médicament moins agressifs vis-à-vis de l'organisme, ou à des fins industrielles précédemment exposée.

Cette dernière perspective permet d'élargir le champ de valorisation des plantes aromatiques (autrefois restreint du point de vue économique, à l'extraction de molécules olfactives), par l'exploitation des nombreuses et diverses activités biologique, substantiellement évoquées par la médecine traditionnelle, qui sont recensées et corrélées à certains types de structures chimiques. Ce dernier fera apparaître des molécules «bio actives» dans des espèces référencées par la médecine traditionnelle [4].

I.8. Les composés secondaires des plantes [5]

Les composés secondaires des plantes sont utilisés par l'homme depuis l'antiquité pour leurs propriétés médicinales, culinaires ou odorantes et ont donc très tôt constitué un objet d'étude pour les naturalistes et les scientifiques.

Les métabolites secondaires peuvent être classés en quatre grandes catégories: les composés aromatiques, les terpènes, les alcaloïdes et les hétérosides. **Figure I.1.**

Toutefois, jusqu'aux travaux de Stahl (1888) [5], montrant l'effet défensif d'un glucoside cyanogénique produit par une plante sur des escargots herbivores, ces composés étaient considérés comme n'ayant aucune fonction pour la plante, d'où leur qualificatif de «secondaires» par opposition au métabolisme « primaire » assurant la synthèse des molécules essentielles à la croissance et la physiologie de la plante.

C'est seulement au milieu du XXème siècle que le rôle fonctionnel de ces composés est reconnu, avec les études de Fraenkel (1959) [6], sur les modalités de choix des insectes phytophages, et d'Ehrlich et Raven (1964) développant l'hypothèse d'un rôle de défense vis-à-vis des herbivores, et donc d'une coévolution entre les plantes et les herbivores associés.

Etant donnée la diversité des composés secondaires, ces derniers suggèrent l'existence d'une « course aux armements », les plantes synthétisant régulièrement de nouvelles molécules pour assurer leur défense, et les herbivores étant contraints de s'y adapter sous peine de disparaître [7]. D'après la théorie des paysages adaptatifs lorsqu'une nouvelle molécule défensive se diffuse dans

une population végétale, les individus la synthétisant prospèrent et se diversifient dans cette nouvelle niche adaptative vierge d'agresseur. De même, lorsqu'une mutation intervient chez les agresseurs leur permettant de contourner la toxicité d'une plante, ils se trouvent dans une nouvelle niche adaptative où ils peuvent subir un processus d'«échappement et radiation».

Cependant, plutôt que d'une co-évolution exclusivement entre une espèce végétale et une espèce de bioagresseur, il s'agirait plus certainement d'une co-évolution diffuse ou co-évolution de guildes, autrement dit l'impact d'un ensemble d'espèces sur un trait d'une autre espèce [8].

Ainsi les composés secondaires, autrefois appelés « déchets du métabolisme » et jugés inutiles pour la plante agiraient en fait comme un moteur évolutif majeur de la biodiversité.

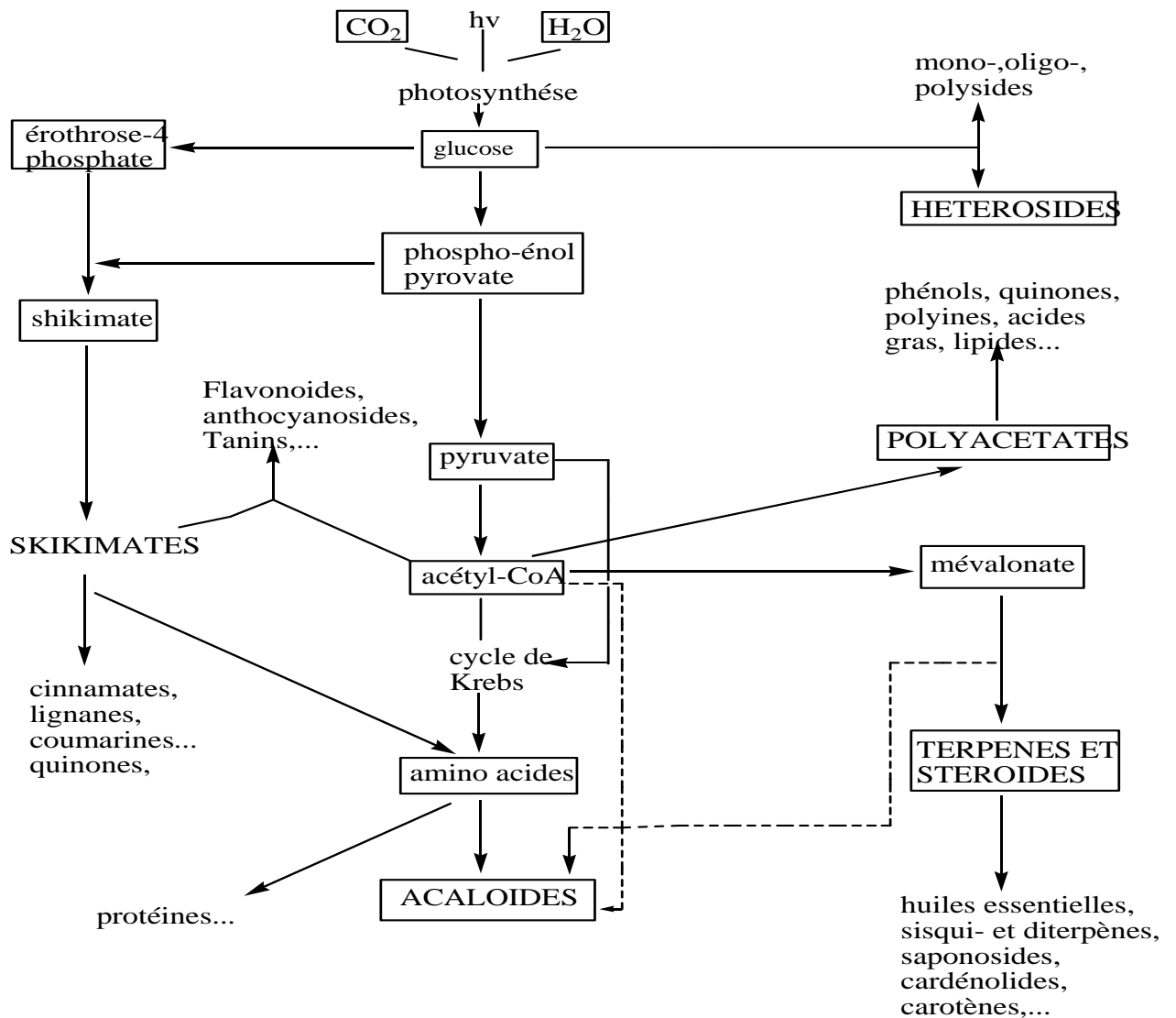


Figure I.1: synthèse Les composés secondaires dans les plantes [9]

I.9. Utilisation des plantes en médecine traditionnelle [10]

Depuis 150 ans, les plantes médicinales ont fourni à la pharmacie des médicaments très efficaces. Aujourd'hui, de nombreux travaux menés dans le domaine de l'ethnopharmacologie, nous montrent que les plantes utilisées en médecine traditionnelle et qui ont été testées sont souvent d'une part, des plantes efficaces dans les modèles pharmacologiques et d'autre part seraient quasiment dépourvues de toxicité **Figure I.2 [11]**.

L'ethnobotanique et l'ethnopharmacologie mettent en relation les savoirs ancestraux des médecins traditionnels et les connaissances scientifiques actuelles. Ce sont avant tout des domaines de recherche interdisciplinaire à l'interface des sciences de l'homme, comme l'ethnologie, l'histoire, la linguistique, et des sciences de la nature, comme la botanique, la pharmacologie, la pharmacognosie, la médecine. Les informations de terrain recueillies auprès des populations (les véritables tradipraticiens ne subsistent plus que dans des zones reculées) sont le reflet d'une approche culturelle de la maladie qui, à Madagascar comme dans d'autres médecines traditionnelles, est fondée sur la symptomatologie. Tel mélange de plantes est indiqué pour une douleur ou un symptôme donné et non pour soigner une maladie.

La traduction de ces données symptomatiques brutes en termes de médecine étiologique est délicate et le recours d'un médecin est souvent indispensable à la caractérisation de la maladie. Le traitement varie selon le comportement du malade, ses dires, le rang social avec la prise en compte de son histoire familiale. De plus, le tryptique aliment-médicament-poison rend difficile la catégorisation entre actifs et toxiques qui peuvent être employés, à dessein, simultanément. Il est également nécessaire d'avoir à l'esprit que l'utilisation médicinale des plantes est souvent associée à des concepts irrationnels qui font appel au mystique. La difficulté vient ainsi de la nécessité de déceler, dans les mélanges traditionnellement employés, les plantes dont la présence fréquente fait penser qu'elles sont susceptibles de traiter un aspect donné de la maladie.

L'ethnopharmacologie et l'ethnobotanique ont donc pour finalité la compréhension des pratiques et des représentations relatives à la santé, à la maladie, et la description, l'évaluation thérapeutique des plantes utilisées dans les pharmacopées traditionnelles. L'usage empirique des différentes préparations traditionnelles plantes est donc extrêmement important pour une sélection efficace de plantes puisque la plupart des métabolites secondaires de plantes employées en médecine moderne ont été découverts par l'intermédiaire d'investigations ethnobotaniques **[11]**.

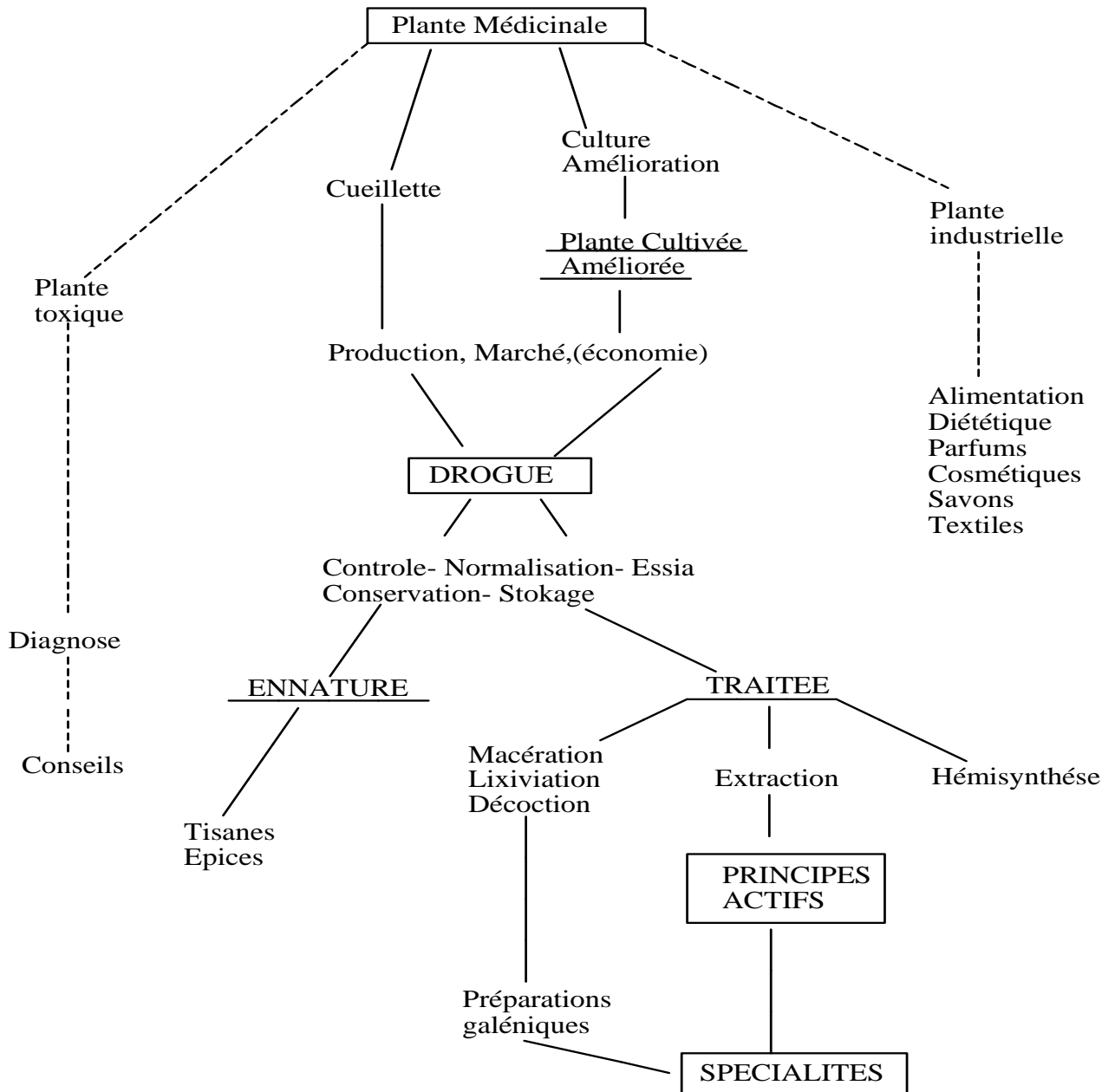


Figure I.2: Domaine de la pharmacognosie[1]

I.10. Productions et Distribution des Plantes Médicinales[1]:

I.10.1. Production mondiale:

La production mondiale est inconstante et subit des fluctuations en fonction, non seulement des besoins thérapeutiques (loi de l'offre et de la demande), mais encore des situations politiques et économiques des pays producteurs.

Les chiffres des grandes productions sont de l'ordre de plusieurs milliers des tonnes par années.

Certains pays ont une situation de quasi-monopole: ex. l'inde (Séné, opium), le Chili (Boldo), le Brésil (Café), etc...

Le contrôle de la production par des organismes tels que l'O.N.U. ou la F.A.O est limité aux plantes stupéfiantes et alimentaires.

I.10.2. Distribution et vente:

Il existe différents modes distribution des plantes médicinales: **Figure I.3.** On distingue:

- × -le circuit des plantes utilisées en nature.
- × -le circuit des plantes traitées ou intervient l'industrie pharmaceutique pour l'obtention des formes galénique et des produits d'extraction.

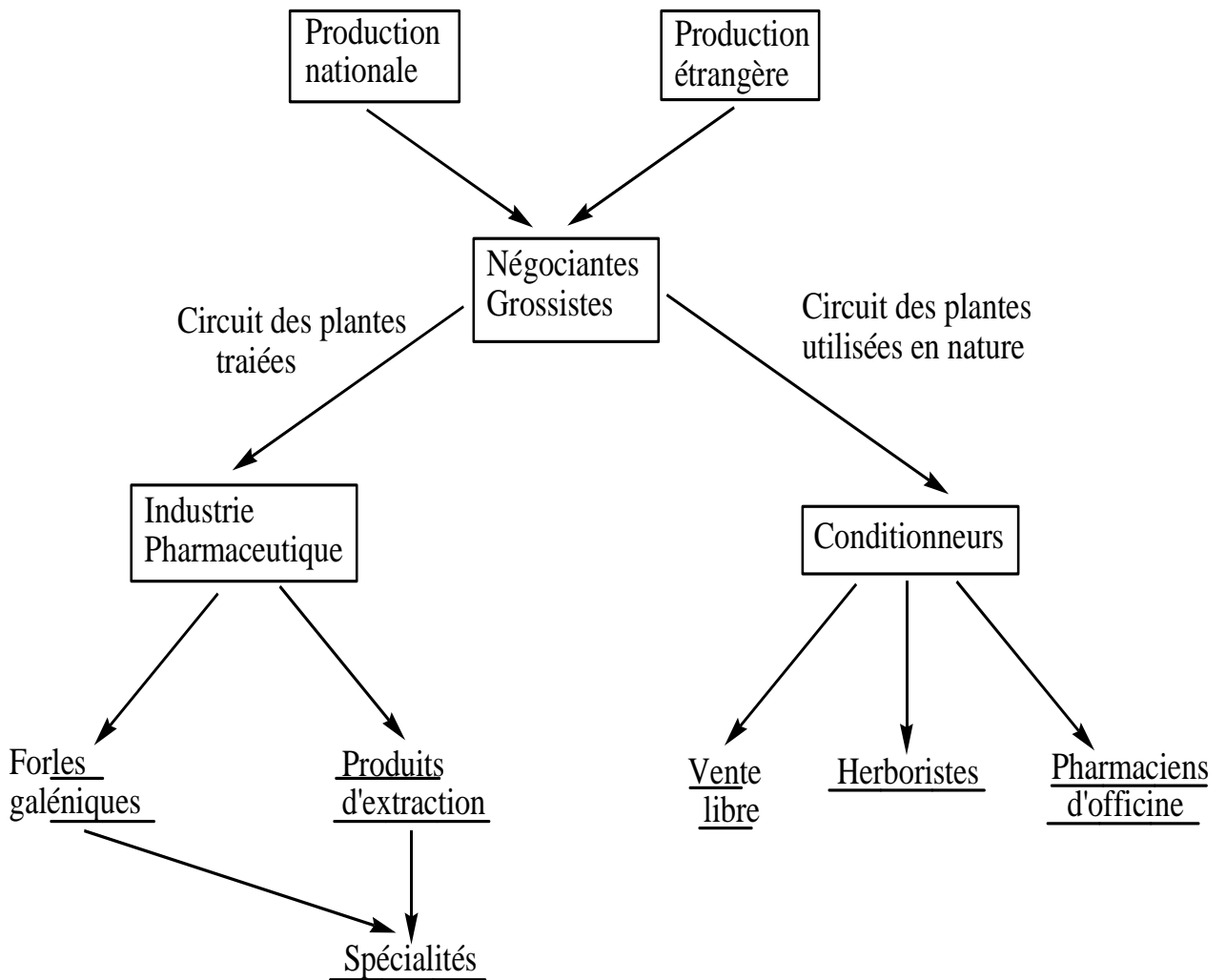


Figure I.3: modes de distribution des plantes médicinales[1]

II. Les Huiles Essentielles :

II.1. Définition et rôle écologique:

Les huiles essentielles (=essences = huiles volatiles) sont : «des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation» [12] [13] [16].

Plus récemment, la norme AFNOR NF T 75-006 (octobre1987) a donné la définition suivante d'une huile essentielle : «Produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur [29],[soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, soit par distillation à sec» [16].

Les huiles essentielles sont des liquides huileux aromatiques très concentrés renfermant des mélanges complexes des substances volatils constitués de plusieurs dizaines de composés [14] [4] [15], se retrouvent dans toutes les parties de la plante (écorces, racines, feuilles, fleurs et fruits) et dans toutes les régions climatiques du globe. Les facteurs environnementaux comme la température, l'irradiante et la photopériode peuvent jouer un rôle primordial sur la qualité et la quantité de l'huile essentielle [37] .

Les terpènes sont construits à partir de plusieurs entités isopréniques, constituant une famille très diversifiée tant au niveau structural que fonctionnel. On rencontre principalement des mono et des sesquiterpènes (possédant respectivement 10 et 15 atomes de carbone) plus rarement des diterpènes (20 atomes de carbone).

Les composants des huiles essentielles peuvent être classés également en deux groupes principaux:

1-les hydrocarbures qui consistent les terpènes, tels que monoterpènes, sesquiterpènes, et diterpènes.

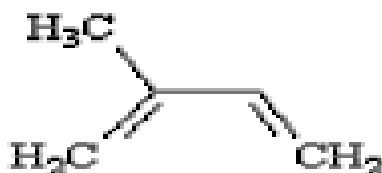
2-Les composés oxygénés, tels que l'esters, l'aldéhydes, cétones, alcools.

Parfois la présence aussi des composés azotés et soufrés [14].

II.1.1. Les terpènes:

II.1.1.1. Définition des terpènes [5]

Les terpènes sont des molécules très volatiles fréquentes dans la nature, surtout dans les plantes où ce sont les principaux constituants des huiles essentielles. Les terpènes sont issus du couplage d'au moins 2 sous-unités isopréniques à 5 carbones [5]. **Figure II.5**



L'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène).

Figure II.5: Structure de l'unité isoprénique

II.1.1.2. Historique sur les terpènes [36]

Les substances monoterpéniques étaient parfaitement connues au début du XXe siècle. Par ailleurs, ce n'est qu'en 1910 que Semler détermine la structure correcte du premier composé sesquiterpénique; le β -santalène. Il faut attendre ensuite trois ans pour que Keschbaum en 1913 établisse la structure du trans-2 trans-6 farnésol; **Figure II.4** c'est la deuxième structure sesquiterpénique décrite avec précision depuis, le nombre des terpènes naturels connus s'est actuellement voisine de 5000, compte-tenu des mono, sesqui, di, tri, et polyterpéniques.

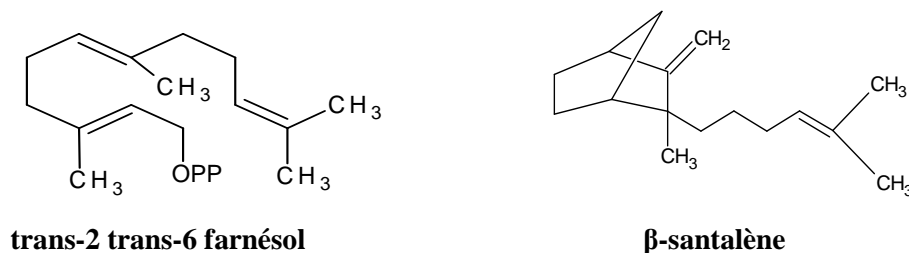


Figure II.4: structure des deux composé sesquiterpéniques

En ce qui concerne les monoterpéniques, on en dénombre actuellement environ 200, répartis en une quinzaine de squelettes différents. De ce nombre est, en réalité, exclu un groupe de composés tout à fait particulier, celui des << iridoïdes >>, présentant un enchaînement carboné cyclopentanique et initialement isolés comme substances de défense de certaines espèces de fourmis.

Chapitre (II)

----- Généralités sur Les huiles essentielles

Plusieurs centaines d'autres sont actuellement connus; ils ont été isolés à partir des feuilles, des fruits, des graines, des racines et des écorces des dicotylédons, généralement sous la forme de β -D-glucosides. C'est la solubilité dans l'eau de ces derniers qui en permet ainsi la distribution dans tous les tissus de la plante, contrairement aux terpènes libres, insolubles, qui s'accumulent dans des glandes spécialisées. Toutefois, les monoterpènes libres sont généralement odorants alors que les glucosides sont évidemment inodores. Certains glucosides peuvent en revanche participer de façon intense au goût de certaines plantes ou parties de plantes; c'est ainsi que le safran doit son goût particulier à la présence dans les étamines de la fleur, de la picrococcine, β -D-glucosides d'un aldéhydes monoterpéniques cyclique, le safranal; ce dernier de son côté, en apporte d'odeur caractéristique.

Pour ce qui est des sesquiterpènes, il y a environ 20 ans, 30 composés seulement étaient connus, répartis en une 15 de squelettes. Dix ans plus tard on en connaissait environ 300 répartis en 40 squelettes. Actuellement, près de 200 squelettes sont connus constituant un groupe d'environ 1000 composés.

Cet accroissement quasi exponentiel de nos connaissances au développement considérable des méthodes d'analyses immédiate au cour des 20 dernières années, notamment celui des méthodes chromatographie sous toutes leurs formes et plus notamment de la chromatographie gazeuse, particulièrement bien adaptée à l'analyse des substances volatiles odorantes.

Selon le nombre de ces unités d'isoprène les terpènes sont classés en monoterpènes à 10 carbones, sesquiterpènes à 15 carbones, diterpènes à 20 carbones, etc [5].

La plupart des terpénoïdes sont des hydrocarbures mais on trouve aussi des alcools, aldéhydes et cétones.

II.1.1.3. Les différences classes des terpènes:

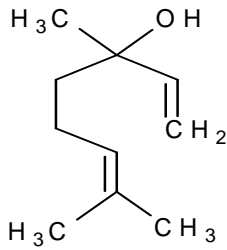
II.1.1.3.1. Monoterpènes

Ces composés contiennent deux unités de l'isoprène. Ils sont largement distribués dans la nature, en particulier dans les huiles essentielles. Ils sont importants dans l'industrie des parfums [12]. **Figure II.6**

Exemples de monoterpènes

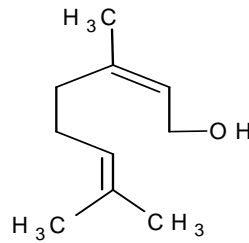
a- Acycliques

Alcools

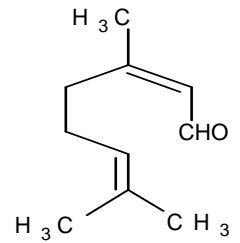


Linalol (lavande)

Aldéhydes



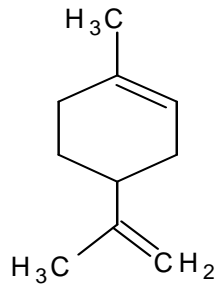
géranol (Rose)



citral (citron), Mélisse, Verveine)

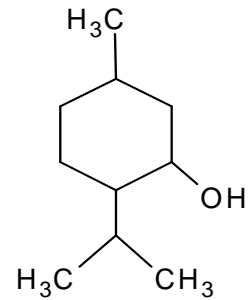
b- Monocycliques

Carbures



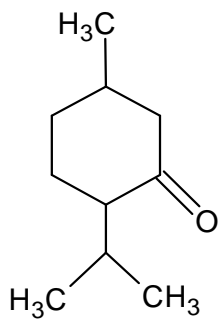
Limonène (citron)

Alcools



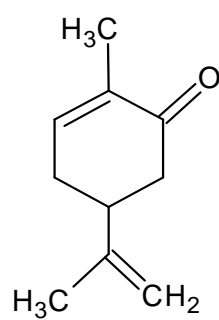
menthol (Menthe)

Cétones



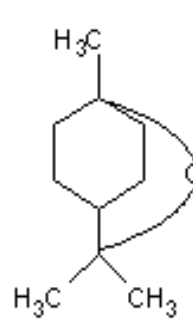
Menthone
(Menthe poivrée)

Ether-oxvdes

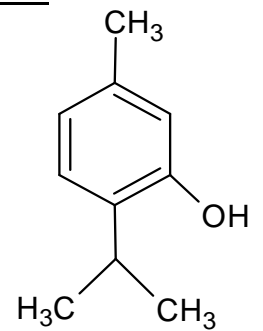


carvone
(Carvi, Menthe douce)

Phénols



eucalyptol
(Eucalyptus)



thymol
(Thym)

c- Bicycliques

Carbures

Cétones

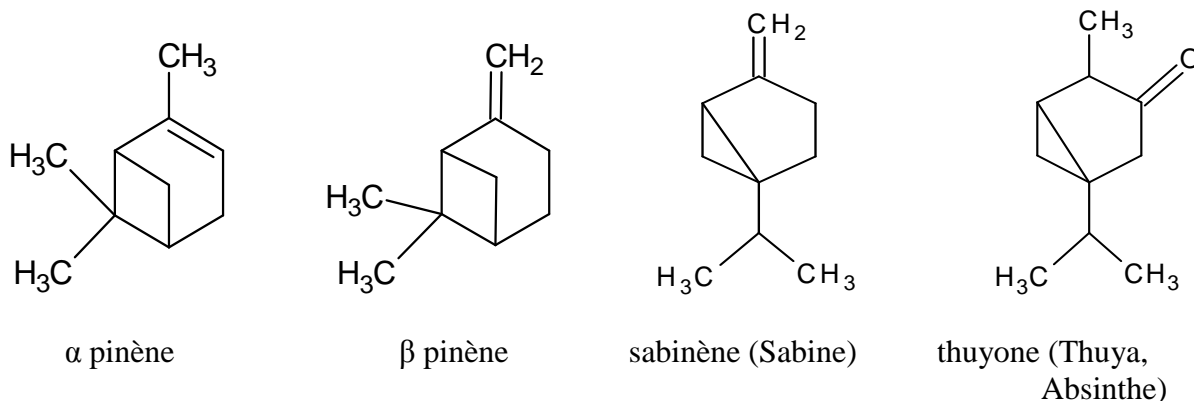


Figure II.6: Exemples des quelques monoterpènes

II.1.1.3.2. Sesquiterpènes:

Ils contiennent trois unités de l'isoprène. Ils sont trouvés dans beaucoup de systèmes vivants mais en particulier dans les plus hautes plantes [5]. **Figure II.7**

Exemples de sesquiterpènes

a- Acycliques

b- monocycliques

c- bicycliques

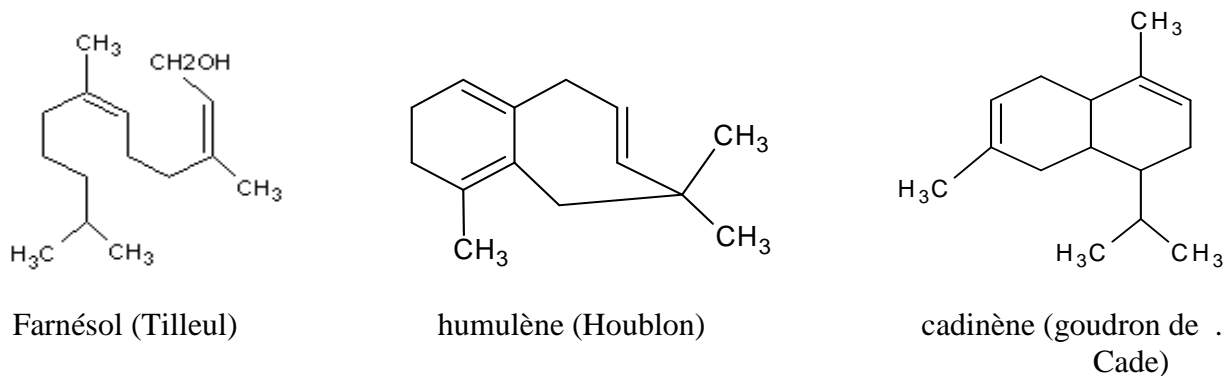


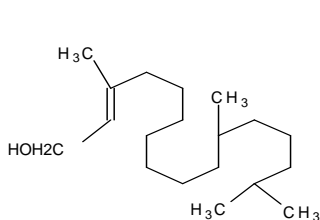
Figure II.7: Exemples des quelques sesquiterpènes

II.1.1.3.3. Diterpènes:

Contiennent 20 atomes du carbone dans leurs squelettes de base. Ils sont composés de quatre unités de l'isoprène. Ils existent dans presque toutes le règne végétal et appartiennent à plus que 20 types structurels [12]. **Figure II.8**

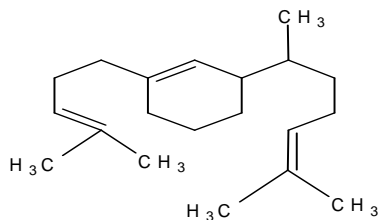
Exemples de Diterpènes :

a- Chaîne ouverte

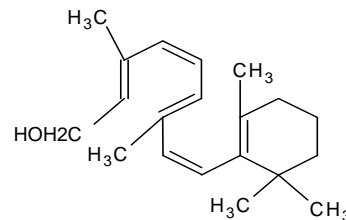


Phytol

b- monocycliques

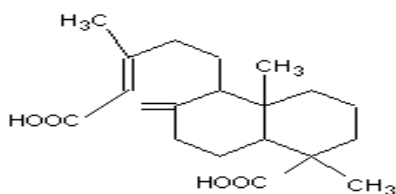


α - camphorène



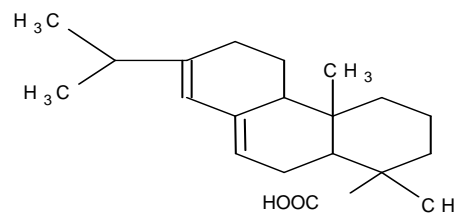
vitamine A

c- dicycliques



ac. Agathique

d- tricycliques



ac. Abiétique

Figure II.8: Exemples des quelques diterpènes

Les composés aromatiques sont formés par les plantes comme sous-produits ou en effet comme produits métaboliques définitifs et ont entreposé dans certains organes de la plante, par exemple: [12]

- ✎ Thyme, sage et romarin (famille Lamiaceae): dans les cellules glandulaires, les cheveux et les balances.
- ✎ Cannelle, laurier et cassia (famille Lauraceae): dans l'huile essentielle et les cellules de la résine.
- ✎ Caraway, anis et coriandre (famille Apiaceae): dans canaux de l'huile essentiels qui se produisent comme enterrer des espaces cellulaires dans tissu de la plante.
- ✎ Lemon, orange et bergamot (famille Rutaceae): dans lysigenous les réservoirs sécrétoires ont formé à l'intérieur de la plante.

II.1.1.4. La synthèse des squelettes terpéniques:

La synthèse des squelettes terpéniques est la voie de l'acide 3R(+) mévalonique, gouvernée par des enzymes et se déroulant au sein du cytoplasme.

II.1.1.4.1. synthèse de monoterpènes :

La réaction de synthèse est décrite ci-dessous pour un monoterpènes **Figure II.10.**



Acide mévalonique (acide 3,5 dihydroxy-3-méthulpentanoïque).

Figure II.9: structure de Acide mévalonique

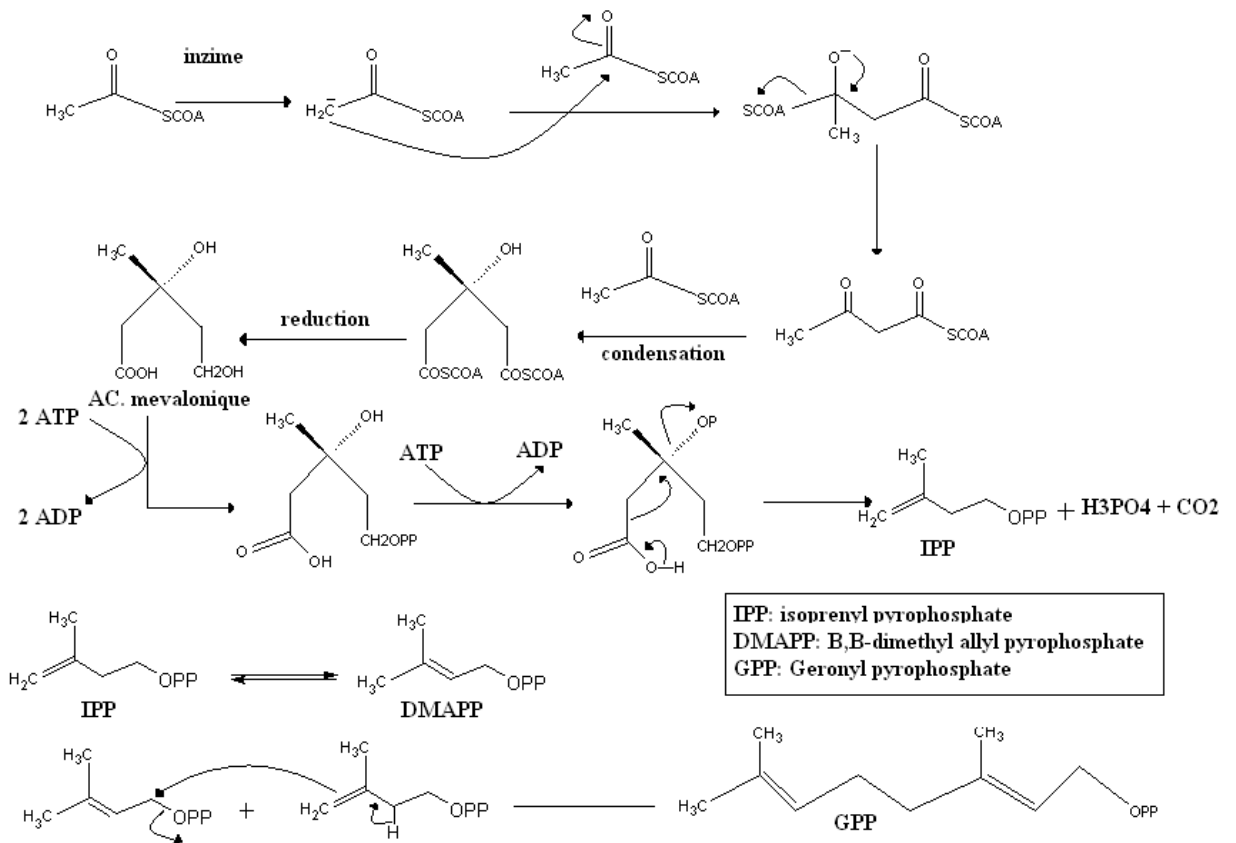
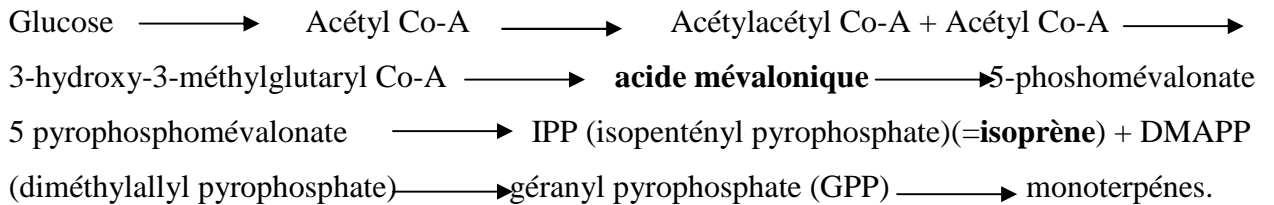


Figure II.10: synthèse des monoterpènes

II.1.1.4.2. Synthèse de sesquiterpène:

La réaction de synthèse est décrite ci-dessous pour un sesquiterpène **Figure II.11.**

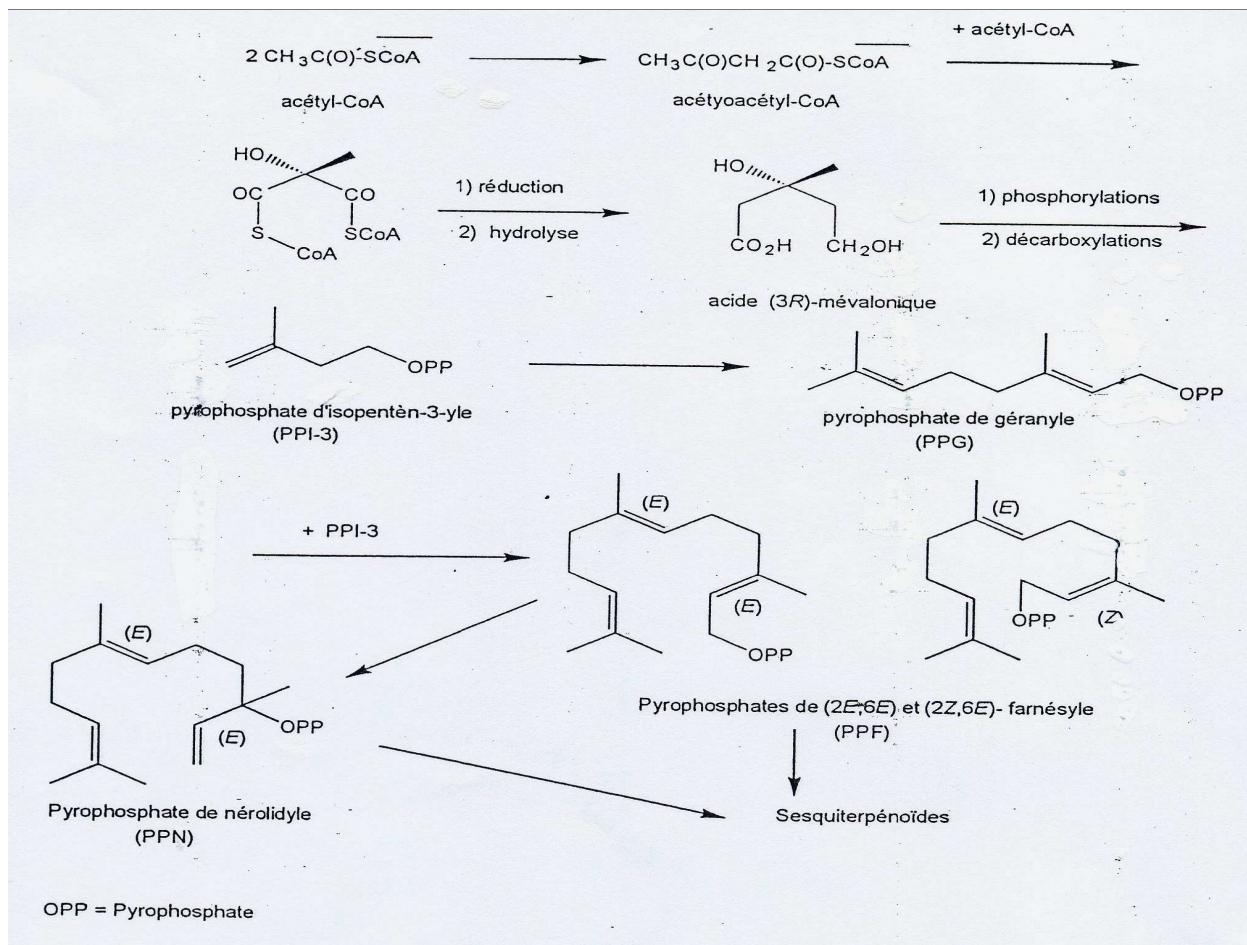


Figure II.11: synthèse des sesquiterpènes

II.1.1.5. Les principales familles de métabolite secondaire chez les plantes.

Les terpènes sont classés parmi les substances du métabolisme, se font généralement au niveau des structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur la surface de la plante[30]. Toutefois, il ne faut pas oublier que certains terpènes interviennent dans la photosynthèse et que plusieurs hormones végétales sont de structure terpénique[27].

- × Mucilages (polymères complexes de fucose, d'acide glucorinique et d'acide manuronique)
- × Gommés et résines (ex : gomme arabique, gomme adragante)
- × Tannins (polyphénols)
- × Hétérosides (ex : hétérosides cyanogènes, lactoniques, ou saponosides).
- × Huiles essentielles (essences (terpénoïdes) très volatiles, non miscibles à l'eau et souvent parfumées).
- × Latex.
- × Alcaloïdes (ex : quinine, atropine, morphine).

Chapitre (II)

----- Généralités sur Les huiles essentielles

- × Réducteurs de digestibilité (ex : cellulose, lignine, cutines).

De nombreux composés volatils responsables de la 'note verte' dans les fruits et les fleurs, sont des dérivés de l'hexane comme le *cis*-3-hexénol [25]. Ils sont aussi présents dans les feuilles sous le nom de « green leaf volatiles », où ils pourraient jouer un rôle dans la défense contre les insectes prédateurs. Ils sont produits par la dégradation d'acides gras polyinsaturés par la voie de la lipoxygénase[26].

Parmi les composants majoritaires des huiles essentielles, nous trouvons les terpénoïdes qui possèdent un rôle écologique lors des interactions végétales, comme agents allélopathiques, c'est-à-dire inhibiteur de la germination, mais aussi lors des interactions végétal-animal, comme agent de protection contre les prédateurs tels que les insectes. Ils interviennent également, par leurs odeurs caractéristiques, dans l'attraction de pollinisateurs[31].

Chacun des composés (HE) par leur volatilité dégage une odeur propre. Ainsi certaines plantes peuvent avoir une odeur similaire due à une molécule commune présente en quantité notable dans l'huile essentielle. Dans ces conditions, une fois le ou les composés responsables d'une odeur identifiés, si le caractère olfactif de ces composés s'avère intéressant, il serait alors rentable, selon le contexte économique, de produire des espèces végétales susceptibles de fournir une huile essentielle à haute teneur moléculaire en composés recherchés, et donc généralement de meilleure qualité [32].

II.2. Utilisation des huiles essentielles[13].

Ces produits naturels présentent un grand intérêt comme matière première destinée à différents secteurs d'activité tels que:

II.2.1. En pharmacie:

Les HE peuvent être utilisées comme:

- × -l'aromatisation des médicaments destinées à la voie orale[21].
- × -pour leurs actions physiologiques (Menthes, Verveine, Camomille)[1].

II.2.2. Dans l'industrie:

II.2.2.1. Parfumerie et cosmétologie:

De nombreux parfums sont toujours d'origine naturelle et certaines HE constituent des bases des parfums.

Exemples: Rose, Jasmine, Vétiver, Ylang-ylang, etc.... [1].

II.2.2.2. Alimentation:

Les HE (huile de citron, de menthe, de girofle) sont très utilisées dans l'aromatization des aliments (jus de fruits, pâtisserie) [21] [1].

Quel que soit le secteur d'activité, l'analyse des HE reste une étape importante qui, malgré les progrès constants des différentes techniques de séparation et d'identification, demeure toujours une opération délicate nécessitant la mise en oeuvre simultanée ou successive de diverses techniques[13].

II.3. Propriétés Physiques et chimiques des huiles essentielles :

Liquides à température ambiante, les huiles essentielles sont volatiles **Table II.1**, ce qui les différencie des huiles fixes[27]. Elles ne sont que très rarement colorées. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau (les huiles essentielles sassafras de girofle ou de cannelle constituent des exceptions). Elles ont un indice de réfraction élève et la plupart dévient la lumière polarisée.

Table II.1: Caractéristiques physico-chimiques liées à la volatilité de quelques constituants odorants [38].

Composé	Formules	Poids moléculaire (M [°] H)	Point d'ébullition à 760 mmHg (°C)	Tension de vapeur calculée à 373°K (mmHg)	Rapport d'entraînement 760 mmHg (mole d'he/mole de l'eau)
α pinène	C ₁₀ H ₁₆	136	155,0	141,0	1/4,4
β pinène	C ₁₀ H ₁₆	136	158,3	120,0	1/5,3
limonène	C ₁₀ H ₁₆	136	175,0	72,6	1/9,5
carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	227,5	9,6	1/78,2
Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	237,0	5,3	1/142,4
camphr	C ₁₀ H ₁₆ O	152	209,2	20,0	1/37,0

II.3.1. Solubilité dans les solvants organiques:

Les huiles essentielles Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles[16] [27]. Entraînables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau; **Table II.2** elle le sont toutefois suffisamment pour communiquer à celle-ci une odeur nette (on parle d'eau aromatique) [16].

II-3-2- Colorants.

Le β-carotène se rencontre dans toutes les huiles végétales. C'est un colorant particulièrement sensible à la chaleur et à l'oxydation. Il est transformé en un composé incolore par hydrogénation. La chlorophylle est présente en grande quantité dans les huiles.

Les colorants d'origine oxydative sont responsables de la couleur brune de certaines huiles. Ils sont beaucoup plus gênants que les précédents car ils ne sont que peu retenus par les produits adsorbant utilisés pour décolorer les huiles [24].

Table II.2 : Composants HE d'après formule moléculaire, point d'ébullition et solubilité dans l'eau [12].

	Formule moléculaire	Le point d'ébullition (°C)	la solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)
Monoterpene hydrocarbons			
limonène	C ₁₀ H ₁₆	175.4	<10 ⁻³
pinène	C ₁₀ H ₁₆	157.9	<10 ⁻³
sabinène	C ₁₀ H ₁₆	164	<10 ⁻³
myrcène	C ₁₀ H ₁₆	167	<10 ⁻³
g-terpinène	C ₁₀ H ₁₆	183	<10 ⁻³
p-cymène	C ₁₀ H ₁₆	173.9	<10 ⁻³
Sesquiterpène hydrocarbons			
b-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	268.4	<10 ⁻³
a-santalene	C ₁₅ H ₂₄	247.6	<10 ⁻³
a-zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	270.7	<10 ⁻³
b-curcumene	C ₁₅ H ₂₄	266	<10 ⁻³
Diterpene derivative			
phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	335.5	<10 ⁻³
Oxygenated derivatives			
<i>alcools</i>			
geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	229.5	0.67
linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	198.5	0.67
<i>aldehydes</i>			
citral	C ₁₀ H ₁₆ O	228	-
cuminaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O	236	-
<i>Cetones</i>			
camphre	C ₁₀ H ₁₆ O	207.4	0.92
carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	230.5	1.6
<i>phenols</i>			

thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	233	0.85
eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	255	2.52
carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	237.2	0.85
<i>acétates</i>			
neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	247.5	0.71
linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	220	0.57
<i>ethers</i>			
1,8-cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	174.8	5.8 10 ⁻³

II.4 Activité biologique des huiles essentielles:

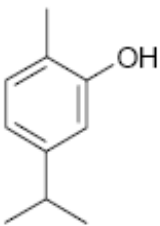
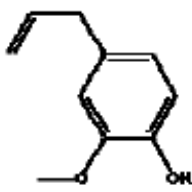
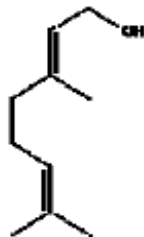
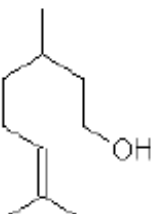
Les HE possèdent de nombreuses activités biologiques [21]. En phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne, par exemple contre les bactéries endocanaliaires [17], ou au niveau de la microflore vaginale [18] et d'origine fongique contre les dermatophytes [19]. Cependant, elles possèdent également, des propriétés cytotoxiques [33] qui les rapprochent donc des antiseptiques et désinfectants en tant qu'agents antimicrobiens à large spectre.

Par exemple dans des préparations pharmaceutiques, les terpènes phénoliques, comme le thymol et le carvacrol, sont souvent utilisés comme antiseptiques antibactériens et antifongiques. [20] Le thymol est très irritant, astringent et caustique. La dose de thymol applicable sur la peau et les muqueuses est de 0,5%. Ingré à la dose de 2 g ou à plus fortes doses, il est responsable de gastralgies avec nausées [34].

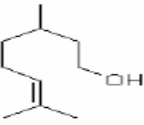
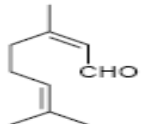
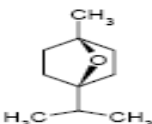
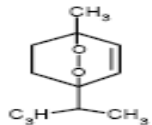
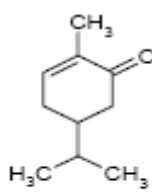
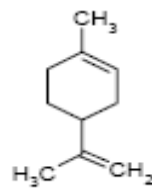
Les HE les plus étudiées dans la littérature pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques appartiennent à la famille des labiateae: thym, origan, lavande, menthe, romarin, sauge... etc. L'essence de thym est souvent rapportée comme étant parmi les HE les plus actives[20].

L'activité des terpènes des huiles essentielles est en corrélation avec leur fonction chimique. Les travaux de Zakarya et col [35] ont montré l'importance de la spécification du genre et de l'espèce, ainsi que de la variété de la plante d'où provient l'extrait. Ils donnent un exemple de variations qualitatives et quantitatives de quelques espèces. Dans le **Table II.3** sont répertoriés les caractères physico-chimiques, les formules développées, ainsi que les propriétés de quelques terpènes.

Table II.3: Classement et activité biologique des molécules aromatiques selon leur fonction chimique.

Composés aromatiques	Formules développées	Caractères physico chimiques	Teneur dans quelques plantes	Propriétés
Phénols	Exemples  <i>Carvacrol</i> (No. CAS 499-75-2)	Densité : 0.98g/ml PM : 150.2	Thym (<i>T. vulgaris</i>) 33% [19] Origan (<i>origanum vulgare</i>) 76% [20]	Stimulantes, Toniques Antiseptiques Bactéricides Fongicides Anti-virale Antiparasitaires Irritantes
	 <i>Eugénol</i> (No. CAS 97-53-0)	Densité : 1.07g/ml PM: 164.2	Girofle (<i>S. aromaticum</i>) 82% [19] Bay St Thomas (<i>P. racemosa</i>) 60% [19] Poivre (<i>P. dioica</i>) 54% [21]	Stimulantes, Toniques Antiseptiques Bactéricides Fongicides Anti-virale Antiparasitaires Irritantes
Alcools Terpéniques	Exemples  <i>Géranol</i> (No. CAS 106-24-1)	Densité : 0.88g/ml PM : 154.3	Palmarosa (<i>C. martinii</i>) 75-95% [22] (<i>C. helichrysum spp.</i>) 80-90% [23] Citronelle (<i>C. winterianus</i>) 12-18% [24] (<i>C. nardus</i>) 20-40% [25]	Anti-inflammatoire Antiseptiques, Bactéricides, Fongicides, Anti-virale, Neurotoniques
	 <i>Citronello</i> (No. CAS 106-22-9)	Densité : 0.86 g/ml PM : 156,3	Citronelle (<i>C. winterianus</i>) 11-15% [24] (<i>C. nardus</i>) 10-20% [26]	

Suite de Table II.3.

<p><i>Aldéhydes Terpéniques</i></p>	<p>Exemples :</p>  <p><i>Citronellal</i> (No. CAS 106-23-0)</p>  <p><i>Citral</i> (No. CAS 5392-40-5)</p>	<p>Densité : 0,89 g/ml PM : 154,30</p> <p>Densité : 0,89 g/ml PM : 154,3 :</p>	<p>Citronnelle (<i>C. winterianus</i>) 35-45% [24] Eucalyptus citronne (<i>E. Citriodora</i>) 90% [27]</p> <p>Lemongrass (<i>C. citratus</i>) 70-80% [22] Mélisse citronnée (<i>M. officinale</i>) 50% [28]</p>	<p>Antifongiques, Sporicidas, Toxicité liée à la présence du groupe aldéhyde Insecticide</p> <p>Antifongiques Sporicidas, Toxicité liée à la présence du groupe aldéhyde Insecticide</p>
<p><i>Ether-oxides, péroxydes,</i></p>	<p>Exemple :</p>  <p><i>Cinéole</i> (No. CAS 470-82-6)</p>  <p><i>Ascaridole</i> (No. CAS 512-85-6)</p>	<p>Densité : 0,92 g/ml PM : 154,2</p> <p>Densité : 1,01 g/ml PM : 168,2</p>	<p>Eucalyptus (<i>Eucalyptus globulus</i>) 56% [29]</p> <p>Epazote (<i>Ch. Ambrosiodes</i>) 61% [30]</p>	<p>Antibactériens Antifongiques Insecticides L'ascaridole est fortement réactif et toxique (par la liaison -O-O-)</p>
<p><i>Cétones</i></p>	<p>Exemple :</p>  <p><i>Carvone</i> (No. CAS 99-49-0)</p>	<p>Densité : 0,96 g/ml PM : 150,2</p>	<p>Carvi (<i>Carum carvi</i>), 50% [6]</p>	<p>Calmantes, Antivirales, Antifongiques Neurotoxiques Anti-épileptique</p>
<p><i>Hydrocarbures aliphatiques, sesquiterpènes</i></p>	<p>Exemple :</p>  <p><i>Limonene</i> (No. CAS 5989-54-8)</p>	<p>Densité : 0,96 g/ml PM : 150,2</p>	<p>Carvi (<i>Carum carvi</i>), 45% [6]</p>	<p>Fongistatique Bactériostatique Insecticides Nematicide Herbicide</p>

II.5. Toxicité des huiles essentielles:[16]

Cet aspect de la connaissance des HE est d'autant plus important que le développement thérapeutique telles que l'aromathérapie (définie comme le traitement des maladies par les essences de plantes ainsi que la connotation " produit naturel" attaché à ces produits conduisent à une utilisation souvent abusive.

La toxicité chronique des huiles essentielles est assez mal connue; on manque aussi des données sur leurs éventuelles propriétés mutagènes, tératogènes ou cancérigènes.

On connaît par contre beaucoup mieux le risque de toxicité aigue lie a une ingestion massive, en particulier la neurotoxicité des huiles essentielles à thuyone (thuya, absinthe, tanaïsie, sauge, officinale) ou à pinocomphone (hysope): ces cétones induisent des crises épileptiformes et tétaniformes, des troubles psychiques et sensoriels nécessitant l' hospitalisation.

De telles intoxications ne sont pas exceptionnelles. D'autres monoterpènes sont également toxiques à doses fortes: camphre, menthol, (risque de spasme de glotte chez le jeune enfant), cinéole, E-anéthole. Cette toxicité non négligeable conduit à adopter une attitude prudent face aux pratiques telles que l'aromathérapie lorsqu'elles utilisent des HE -pures et à doses fortes- par voie orale et, a fortiori, en mélange.

II.6. Facteurs intervenant dans la qualité des huiles essentielles:

Les facteurs prédominants dans la qualité des huiles essentielles peuvent avoir deux types d'origines:

- × · Technologique.
- × · Naturel.

De profondes modifications de l'huile essentielle peuvent intervenir lors de l'exploitation des végétaux depuis leur collecte jusqu'à leur transformation industrielle.

Le mode de récolte, les conditions de transport [28], séchage et de stockage peuvent générer des dégradations enzymatiques [16]. Les changements les plus importants interviennent pendant l'hydrodistillation sous l'influence des conditions opératoires, notamment du milieu (l'acidité, température) et de la durée d'extraction [12][22]. D'autres facteurs tels que les traitements auxquels on peut procéder avant ou pendant l'hydrodistillation (broyage, dilacération, dégradation chimique

ou enzymatique, pression, agitation) contribuent à la variation du rendement et de la qualité de l'huile essentielle [22].

Au cours de l'hydrodistillation, le milieu aqueux résultant de l'immersion du matériel végétal atteint des pH compris entre 4 et 7 et occasionnellement, des valeurs inférieures à 4 pour certains fruits [22]. Les constituants de l'essence native sont soumis aux effets combinés de l'acidité et de la chaleur, et peuvent subir des modifications chimiques. L'huile essentielle récupérée est un produit qui diffère sensiblement de l'essence originelle, d'autant plus que l'ébullition est longue, et le pH est faible [23].

La matière végétale est l'objet de réactions chimiques diverses : hydrolyses, déprotonations, hydratations et cyclisations [23], pouvant être catalysées par des métaux présents à l'état de trace dans la plante ou provenant des équipements de récolte et d'extraction provoquant des transformations chimiques des constituants. L'hydrolyse d'esters est souvent la première réaction qui se produit [16]. Elle conduit à la formation d'acides organiques qui, à leur tour, catalysent les réactions de cyclisation et de déshydratation [22].

III.1. Historique de l'extraction [22]

Si la bibliographie résultant du mot clé « extraction » révèle un très grand nombre de travaux, aucun d'entre eux ne concerne directement notre approche de l'extraction de la matière végétale assistée par induction directe, et très peu d'entre eux concernent plus particulièrement le domaine des réactions de synthèse assistées du même procédé. En effet, l'extraction est présentée, la plupart du temps, comme un procédé de séparation par lequel un matériau peut être traité par différentes méthodes. Dans le cas particulier des huiles essentielles d'une façon générale, l'extraction est faite par entraînement à la vapeur d'eau. Cette méthode est un procédé de séparation basé après condensation sur la différence de composition entre l'eau et la vapeur produite pendant l'exécution de l'opération unitaire [48].

Sur le plan historique, le développement des procédés d'extraction a ses origines dès l'antiquité. Par exemple, les colorants ont toujours joué un rôle très important dans la vie de l'homme. Des fragments de tissus teints à partir de garance, datés de 3500 ans avant JC, ont été découverts dans les ruines de certaines civilisations indiennes [49]. Le bleu maya a été découvert en 1931 sur les peintures murales de Chichen Itza en Yucatan, Mexique.

Plus tard, au cours du 18ème siècle, commence l'utilisation de solvants d'origine pétrochimique pour extraire les matières naturelles. En France, a été breveté par E. Disse en 1855, un procédé pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os et de bois qui utilise du désulfite de carbone comme solvant. Une année plus tard, le même auteur a développé une méthode pour l'extraction des huiles de graines et a construit une usine productrice d'huile d'olive à Marseille.

En 1870, l'extraction par solvant en batch a été mise en oeuvre comme un procédé industriel en Europe; cette innovation industrielle s'est développée dans toute la France et l'Italie. Par ailleurs, le désulfite de carbone, le naphte, le trichloréthylène et l'éthanol sont commercialisés très tôt comme solvants pour l'extraction des huiles de graines.

Aux alentours de 1905 – 1910, le naphte et le gasoil commencent à être des produits recherchés. Pendant et après la première guerre mondiale, l'Europe a stocké des graisses et huiles pour l'usage alimentaire, produire des explosifs ainsi que pour d'autres usages industriels.

A partir des années 1940, l'industrie d'extraction des huiles exige un produit exempt de solvant. Alors, les produits sont portés à ébullition et distillés pour avoir une meilleure pureté.

Likens et Nickerson en 1964, inventent un procédé de distillation – extraction simultanée pour l'industrie de la bière. Leurs travaux vont constituer la base d'innombrables recherches afin d'améliorer la qualité des produits et de réduire les temps d'extraction.

III-2 Séparation du huile essentielle des condensats: coalescence et décantation [22]

L'hydrodiffusion et la vaporisation ne constituent pas les seuls mécanismes mis en jeu lors de l'hydrodistillation. Il faut leur associer la décantation qui fait intervenir une vitesse de transfert de matière entre deux phases liquides.

L'isolement de composés volatils après leur distillation est déterminé dans une large mesure par leur degré de solubilité dans l'eau. En conséquence, l'eau résiduelle peut être plus ou moins saturée en constituants polaires selon la difficulté de séparation des phases. Celle-ci peut avoir trois origines.

- × Une partie de l'huile distillée est dissoute dans l'eau, soit 1% environ de la fraction décantée, rarement plus de 2% et exceptionnellement supérieure à 5% dans le cas de certains composés polaires phénoliques.
- × □ Une autre fraction est émulsionnée dans l'eau, le plus souvent de l'ordre de 10%.
- × Enfin une quantité est fortement émulsionnée avec l'eau et des molécules organiques tierces, à l'interface huile/eau. Elle peut être supérieure à 10%.

La séparation de l'huile essentielle après condensation est en fait l'étape déterminante pour recueillir les composés préalablement libérés.

III.3. Méthodes d'extraction:

Les huiles essentielles sont des produits obtenus soit à partir des matières premières naturelles par distillation à l'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques (AFNOR, Peyron et Richard en 1992).

Les huiles essentielles sont extraites principalement par des méthodes :

- × L'hydrodistillation.
 - × L'entraînement à la vapeur de l'eau.
-

- × micro-onde.
- × par des solvants organique (soxhlet).

III.3.1. Par hydrodistillation.

L'hydrodistillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle [50], ainsi que pour le contrôle de qualité [51].

Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique **Figure III.12** [22].

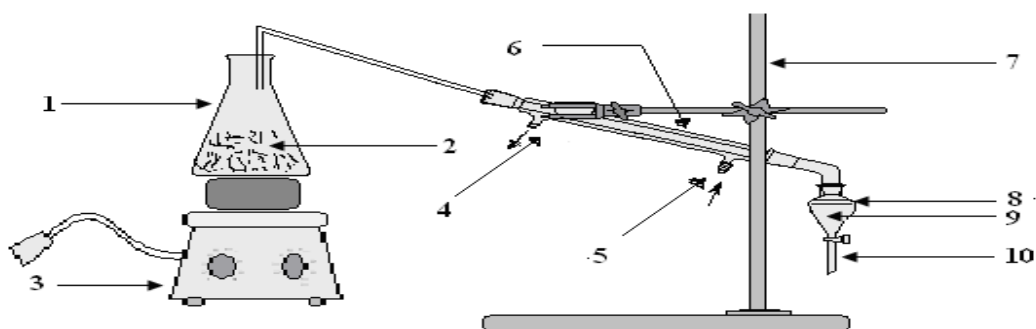


Figure III.12: le montage de l'hydrodistillation

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1- Le Flacon Erlenmeyer | 6- réfrigérant |
| 2- l'eau + la plante | 7- le support de réfrigérant |
| 3- chauffe-ballon | 8- l'huile essentielle |
| 4-la sortir de l'eau | 9- l'eau aromatique |
| 5- - l'entre de l'eau | 10- l'ampoule décompter |

La température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation. Elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange « eau + huile essentielle » distille à une température inférieure à 100°C à pression atmosphérique[14]. Par contre, les températures d'ébullition des composés aromatiques sont la plupart très sèves[22] [3].

La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures (8 h) [29], selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [3].

Les principales raisons de cette préférence sont liées à la facilité de mise en œuvre du procédé, son sélectivité et donc la qualité des produits obtenus.

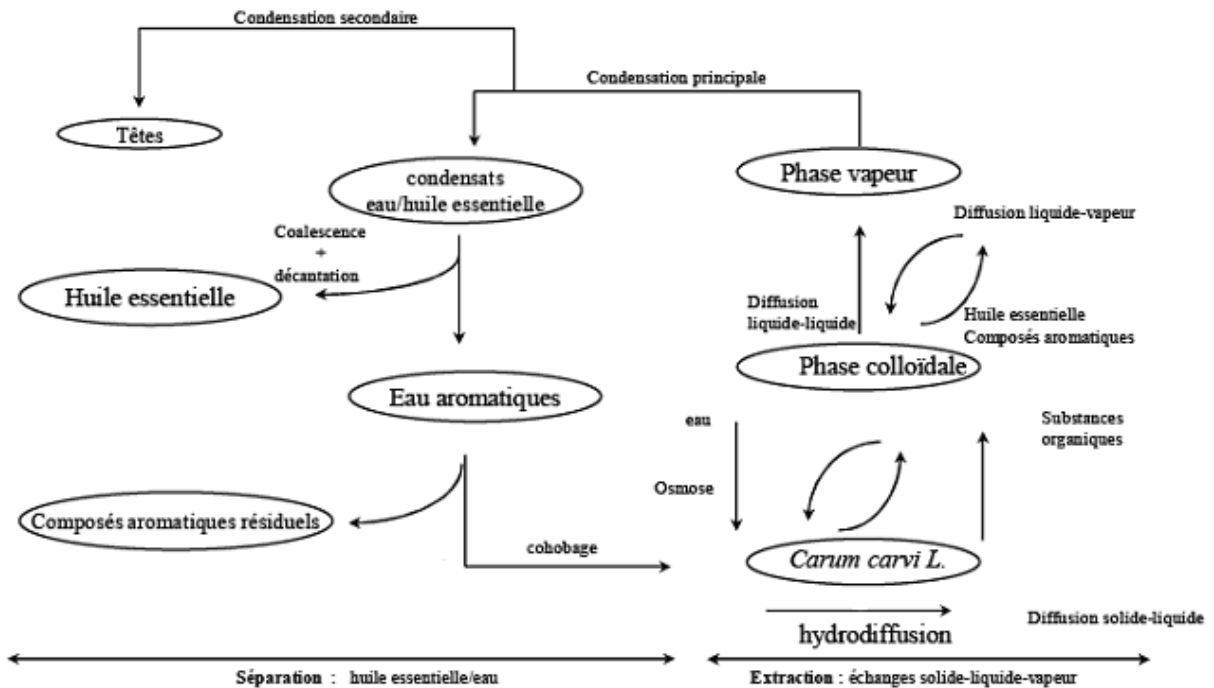


Figure III.13: Schéma du mécanisme d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation.

Cependant l'hydrodistillation possède des limites. En effet, un chauffage prolongé et trop puissant engendre une détérioration de certains végétaux et la dégradation de certaines molécules aromatiques.

C'est ainsi que pour certains végétaux fragiles, comme par exemple les pétales de fleurs, une technique d'extraction plus appropriée est utilisée. Il s'agit de la « distillation dite sèche ». Cette technique ancestrale, utilisée autrefois par les alchimistes arabes [52], consiste à extraire les huiles essentielles de plantes fragiles à l'aide d'un alambic par l'effet de la chaleur du soleil. Plus récemment, en Herzégovine [53], une technique toute proche a permis l'extraction d'une huile essentielle de rose de très grande qualité, cependant cette technique, possède elle aussi ses limites. En effet, technique

écologique par excellence, le chauffage par les rayons du soleil est très faiblement productif car plusieurs jours sont nécessaires pour extraire les précieuses gouttelettes d'essences de rose.

III.3.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles des plantes aromatiques. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter [22]. La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle » **Figure III.14**. Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (l'huile essentielle).

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile[3].

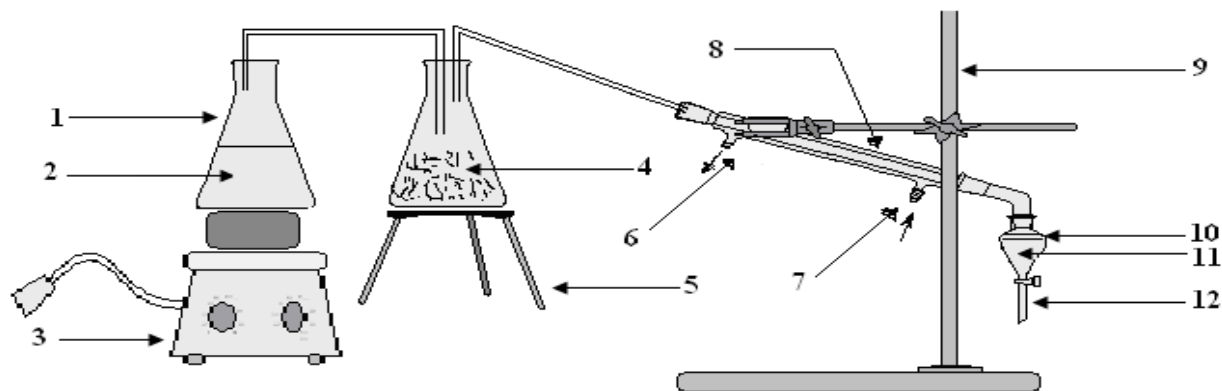


Figure (III-14) : le montage de l'entraînement à la vapeur d'eau

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 1- Le Flacon Erlenmeyer | 7- l'entre de l'eau |
| 2- l'eau | 8- réfrigérant |
| 3- chauffe-ballon | 9- le support de réfrigérant |
| 4- la plante | 10- l'huile essentielle |
| 5- le support de Le Flacon Erlenmeyer | 11- l'eau aromatique |
| 6- la sortir de l'eau | 12- l'ampoule décompter |

Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origines végétales restent identiques quelque soit le « type » d'extraction utilisé. Il est nécessaire dans un premier temps d'extraire de la matière végétale les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle, puis dans un second temps de séparer ces molécules du milieu par distillation comme cela est explicité dans la **Figure III.15**.

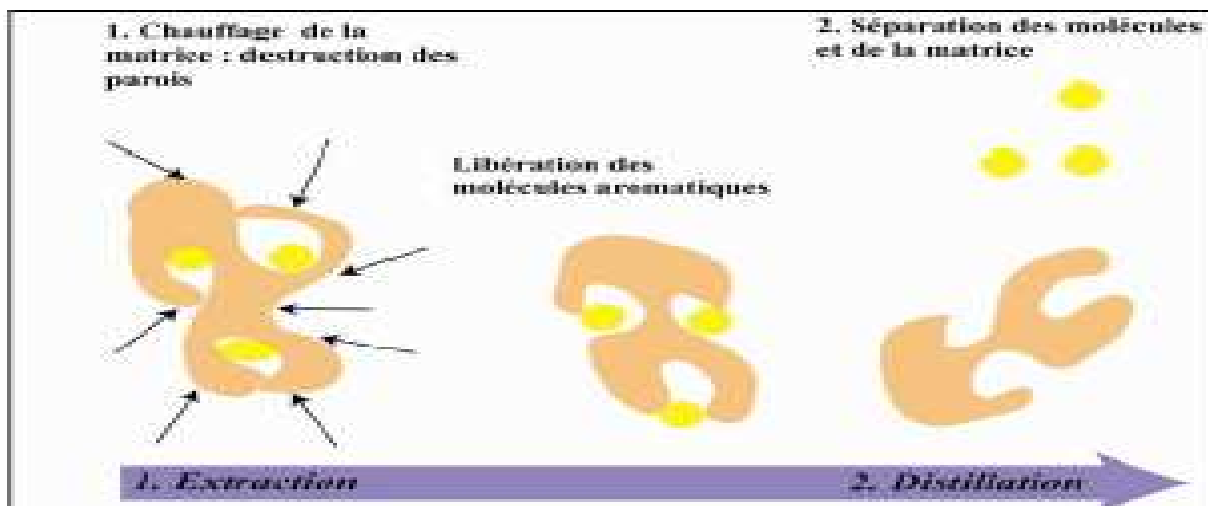


Figure III.15: Les étapes de l'extraction des huiles essentielles [3]

III-3-3-Extraction par micro-ondes.

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives : ce sont des dipôles.

En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance.

Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence, les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire. L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (les forces de liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van

der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur [3]. Cette chaleur dilate les glandes et est éclate. Ce processus donc libère les HE [29] **Figure III.16.**

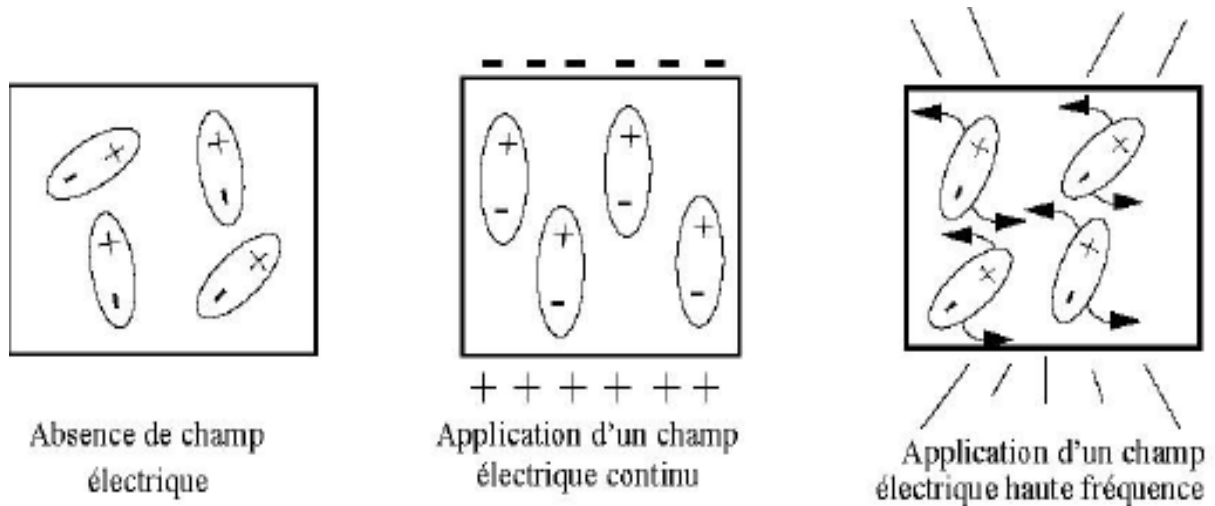


Figure III.16 : l'interaction onde – matière

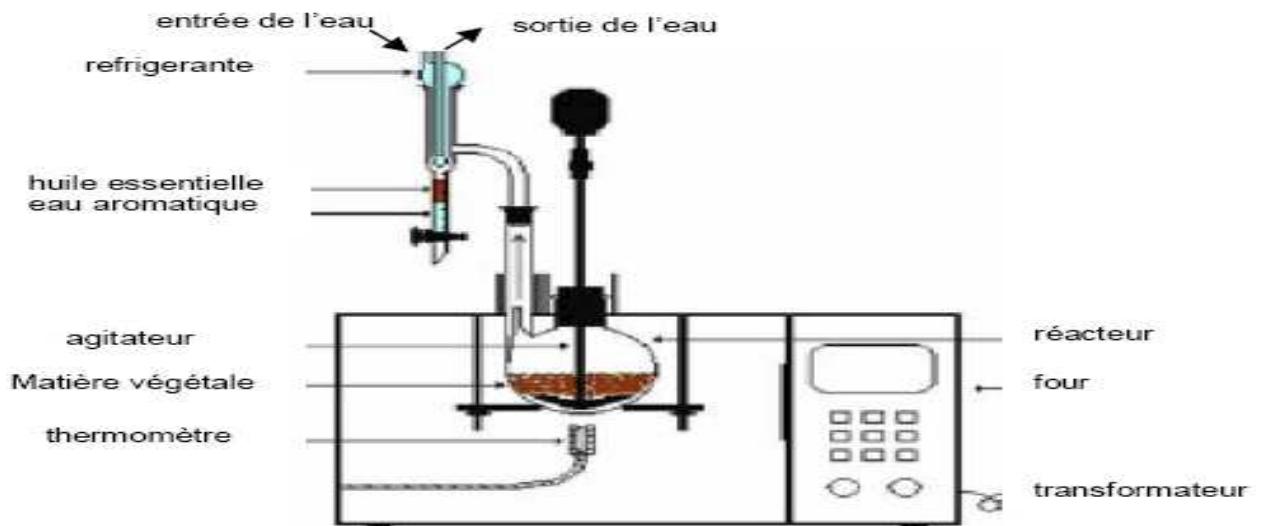


Figure III.17: le montage d'extraction par micro-ondes [22]

III-3-4- Extraction par solvants organique (soxhlet):

La technique d'extraction « classique » par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique [3].

Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur d'eau [3].

Le solvant choisi, en plus d'être autorisé devra posséder une forte solubilité de l'huile[46], certaine stabilité face à la chaleur, la lumière ou l'oxygène, sa température d'ébullition sera de préférence basse afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait.(5) absence de toxicité pour les applications alimentaires[47].

Permis les solvants les plus utilisés sont des carbures aliphatiques (pentane, hexane) [24] [26], ou des carbures aromatiques (benzène). On opère le plus souvent à la température ordinaire [41],

De nombreux solvants ont ainsi été étudiés pour l'extraction d'huiles végétales, y compris des biosolvants. En dehors des alcanes, des cycloalcanes et des hydrocarbures aromatiques [39], les principaux solvants préconisés sont :

- × Les halogéno-alcanes comme le dichlorométhane, qui sont très efficaces, moins inflammables, mais qui posent le problème de la compatibilité alimentaire et des rejets dans l'atmosphère.
- × Les éthers, mais qui imposent des contraintes de mise en oeuvre très importantes en raison de leur inflammabilité et des risques d'explosion.
- × Les cétones, et en particulier l'acétone, mais dont l'affinité pour l'eau et l'odeur ont pénalisé la mise en oeuvre dans la filière alimentaire.
- × Les alcools, et en particulier l'éthanol, et l'isopropanol, qui sont des solvants compatibles avec l'alimentaire, mais dont l'affinité pour l'eau impose des contraintes fortes de séchage des graines, et limite la solubilité de l'huile [24].

L'extraction par l'appareil de Soxhlet **Figure III.18** consiste à faire passer à travers la matière à traiter contenue dans une cartouche de cellulose, un flux descendant de solvant toujours neuf puisque distillé à chaque cycle [3].

Cette technique est loin d'être exclusive aux molécules aromatiques d'origine végétale[54]. Elle est fréquemment utilisée pour l'extraction de lipides [55], ou de divers autres catégories de molécules. De plus, cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes [56] et aux ultra-sons. [57].



Figure III.18: Appareil de soxhlet

III-4 Conclusion:

A partir de la recherche bibliographie sur les méthodes d'extractions des huiles essentielles et l'extraits aromatiques, nous présentons dans le **Table III.4** suivant quelques avantages et inconvénients concernant les méthodes d'extractions.

Table III.4: L' avantages et l'inconvénients lorsque les méthodes d'extraction

Méthodes	Avantages	Inconvénients
L'hydrodistillation	Rendement plus grand.	-le temps d'extraction plus long [40][45]. -Plus grand quantité d'eau [40][29]. -Hydrolyse des composés non saturé. -pertes de quelques composés volatils [43].
L'entraînement à la vapeur d'eau	-Rendement acceptable. -Pas des réaction d'hydrolyse[3].	-
L'extraction par micro-ondes	-moins d'énergie [45][44] -plus effectives que les composés oxygénés [45][21] -le temps d'extraction est très court [45][40][21].	-
L'extraction par des solvants organique	-Rendement plus important par rapport aux autres méthodes [3].	-grand volume de solvant[42]. -long temps de l'opération a exigé (plusieurs heures)[42]. -reste des solvants toxique dans l'extrait [43][44]. -dégradation les composés non saturé [43][44].

V.1. Pituranthos scoparius:

V.1.1. Description Botanique.

Les Ombellifères sahariennes sont différentes les unes des autres et leur détermination n'offre pas de grandes difficultés. Exclusivement, la distinction entre les espèces de *Pituranthos* est souvent difficile[73].

En effet, elles ne se distinguent les unes des autres que par la couleur des fleurs et la taille de leur pédoncule[74].

Le genre *Pituranthos* possède plus de 20 espèces, dont certains sont spécifiques à l'Afrique du nord [75][76], et sont souvent rencontrées dans les régions arides ou désertiques.

Le potentiel floristique Algérien de ce genre comporte les espèces suivantes:

- × *Pituranthos Chloranthus*, espèce particulièrement moins présente.
- × *Pituranthos Scoparius*, L'objet de notre travail, espèce abondant dans les Aurès.
- × *Pituranthos battandieri* (Maire), endémique au Sahara marocain et Oranie.

Quezel [75] a décrit le genre *Pituranthos* comme une plante vivace, totalement aphyllé, a tiges très ramifiés, portant des ombelles à involucre et involucelles polyphylles est des percarpes ovoïdes à 6 bandelettes.

V.1.2. Usages traditionnels de la plante *Pituranthos*:

L'espèce *Pituranthos Chloranthus* est employé, en cataplasmes sur la tête, contre les céphalées[77].

L'espèce *triradiatus* et *tartuosus*, sont utilisées par la population bédouine contre les douleurs d'estomac, les parasites intestinaux ou comme agent régulateur de la menstruation chez les femmes[77].

V-1-3- Toxicité

Les nomades connaissent le haut pouvoir allergisant des plantes du genre *Pituranthos* pour les animaux, en période de leur floraison[77].

En effet, le pollen des espèce *Chluranthos* et *scoparius* engendrent des ophtalmies graves, quand il pénètre dans les yeux des animaux. Le dromadaire en particulier y est très sensible. Très

allergisant, ce pollen rend les animaux aveugles pendant plusieurs jours. Les nomades traitent ces ophtalmies en instillant dans les yeux du dromadaire, du jus de tabac ou en introduisant du sel sous les paupières[77].

V-1-4- rappel bibliographique sur l'espèce *Pituranthos*

Les études phytochimiques effectuées sur le genre *Pituranthos* d'après des données bibliographiques, concernent les espèces suivantes: *Chluranthos*, *scoparius*, *tortuosus* et *triradiatus*[77].

L'étude effectuée par Singab et collaborateurs [79] sur l'espèce *Pituranthos tortuosus* ont étudié des tests biologiques relatifs à l'activités anti-tumorale des composés flavonoïques isolés.

- ✎ -Une autre étude récente sur l'espèce *Tortuosus* a été réalisée par A. Abdelwaheb et collaborateurs [80] sur les parties aériennes. Cette étude a analysé l'extraire de HE par GC et GC-MS[80].
- ✎ -Une étude chimique sur les pousses du *Pituranthos triradiatus*, a été réalisée par A. F et collaborateurs[81]. Celle-ci a abouti à l'isolement des composés monoterpènes et déterminés par les méthodes d'analyse spectroscopiques RMN 1D et 2D[81].
- ✎ -D'autres études phytochimiques[77] effectuées antérieurement par les mêmes chercheurs sur les racines du *Pituranthos triradiatus*, ont permis d'isoler en plus des composés coumariniques. Cette composés ont été isolés par HPLC, et déterminés par la spectroscopie RMN ¹H, et spectrométrie de masse[77].
- ✎ -Une étude récente a été effectuée sur les racines de l'espèce *Pituranthos scoparius*[82]. Cette étude a permis d'isoler deux nouveaux composés isocoumariniques. Les structures ont été identifiées par les différentes méthodes d'analyses spectroscopiques (RMN¹H, RMN¹³C) et la spectrométrie de masse[82].
- ✎ -Une étude chimique très récente [83] a permis également de mettre en évidence des HE dans les graines et les tiges de la plante *Pituranthos scoparius*. Les HE ont été obtenues par distillation des graines et des tiges, ont été analysées par GC-MC[84][85].

V.1.5. Monographies simplifiées des plantes étudiées.

Pituranthos scoparius



Figure V.21: les fleures de la plante



Figure V22: *Pituranthos scoparius* dans région

V.1.5.1. Description:

Cet une plante vivace, sans feuilles ou presque, à tiges hautes de 50-80 cm, jaunâtre, **Figure V.22** en forme de joncs, ramifiées dans le haut seulement, simples et parallèles entre elles dans leur moitié inférieure, portant des ombelles latérales; pédoncules souvent courts; pétales blancs à nervures étroites[73].

Fruit: Akènes ovoïdes, de 1-3 mm de diamètre, poilues [85].

Habitat: Hamada et lits d'oued et dépressions à fond rocheux **Figure V.22**.

Répartition: Assez répandu dans tout le Sahara, comme Nord Afrique. Elles se présentent en très grandes colonies. Sahara septentrionale: Guir, Saoura, Bou Saada, Biskra...etc [73].

V-1-5-2- Utilisation traditionnel:

L'espèce *Pituranthos scoparius* est appelée localement **Guezzeh**. Les huiles obtenues des tiges et des graines du l'espèce *Pituranthos scoparius* sont largement utilisées comme remède contre le rhumatisme et la fièvre [77].

utiliser comme médicament contre[78]:

- × Les spasmes;
- × Les douleurs de diabète;
- × Hépatite difficultés digestives;
- × Infections urinaires (aromate);
- × Utilisé les huiles contre les bactériales [86].

V.1.5.3. Intérêt pastoral: la plante est broutée en petites quantités par les dromadaires[75].

V.1.5.4. Classification des la plante étudiée


<i>Classification de la plante</i>	
<p>Embranchement : Phanérogames;</p> <p>Sous-embranchement : Angios permes;</p> <p>Classe : Eudicotylédones;</p> <p>Sous-classe : Melophyta Choripetalae;</p> <p>Série : Opétale hermaphrodite;</p> <p>Ordre : Araliales;</p> <p>Famille : Ombellifères;</p> <p>Genre : <i>Pituranthos</i>;</p> <p>Espèce : <i>Pituranthos scoparius</i>;</p>	

Figure V.23: Classification de la plante

V.2. *Rhantherium adpressum*:

V.2.1 Description Botanique.

C'est un arbuste très ramifié, à tiges et feuilles revêtus de poils blanchâtres; les feuilles sont petites, alternées, un peu dentées, très caduques; à capitules hétérogames, multifides; à involucre sphériques formés de plusieurs rangs de bractées, coriaces, lancéolées, achaines étroits, prismatiques, à cinq cotés prolongées chacune en une soie qui est dilatée et plumeuse dans sa partie terminale. Cette plante endémique du nord africain à des fleurs jaunes et marginales ligulées **Figure V.24 [73]**.

Ses capitules de 10 à 15 mm de diamètre, à écailles obtuses étroitement appliquées, réceptacle ne présentant des paillettes que sa partie périphérique.

V.2.2. Classification de la plante:

Embranchement: Spermatophyte
Sous Embranchement : Angiosperme
Classe: Dicotylédone
Sous classe: Gamopétale
Série: Epigone
Sous série: Isostémone
Ordre: Astérale
Famille: Compositae (Asteraceae)
Sous famille: Tubuliflore
Tribus: Inulée
Genre: ***Rhantherium***
Espèce: ***adpressum***



Figure V.24: Classification de la plante *Rhantherium adpressum*

La sous famille Astereae (Tubuliflore) inclut approximativement 3000 espèces dans presque 200 genres distribués en 14 tribus [87].

Particulièrement, elle renferme numériquement, 408 espèces en Algérie, réparties en 109 genres. La plante sahariennes *Rhantherium adpressum* (Arfadj) du sud Algérien en est un exemple, dont la phytochimie est particulièrement intéressante. Elle été utilisée traditionnellement avec une autre plante appelée *Haplophyllum tuberculum* << Elfidjel >> pour traiter les douleurs de l'estomac.

La classification de cette famille à été souvent contestée. Des études phytochimiques, des données botaniques, ainsi que la connaissance de la biogenèse des métabolites secondaires ont permis de clarifier la position importante de certains composés (terpéniques, flavonoïdes, polyacétylènes), dans cette famille [88].

V.2.3. Les travaux antérieurs phytochimie sur du genre *Rhantherium*:

L'endémicité du genre *Rhantherium*, sa distribution géographique très restreinte et le peu d'études phytochimiques antérieures effectuées montrent que la probabilité d'obtenir de nouvelles molécules dans l'étude entreprise est grande.

Chapitre (V):

----- *Description des Plantes*

- × Une étude chimique sur l'espèce du *Rhantherium suaveolens* about les valeur nutritive[89].
- × -Une étude phytochimique effectuée sur la partie arénaire de l'espèce *Rhantherium adpressum*[90]. Cette étude à permis d'isoler sept nouveaux composés terpéniques. Les structures ont été identifiées par les différentes méthodes d'analyses spectroscopique (RMN¹H, RMN¹³C) et la spectrométrie de masse[90].

IV.1. Analyse structurale par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode physico-chimique appliquée à la détermination structurale des composés organiques. Elle permet d'accéder à la masse moléculaire d'une substance et apporte des informations structurales par le biais de l'étude des fragments moléculaires engendrés [22][58].

Parmi les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse (MS) occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : méthode hautement sensible (détection de composés à l'état de traces en quantité inférieure au milligramme), spécifique, applicable à des mélanges complexes, combinable à de nombreuses techniques chromatographiques et possédant un grande variété d'applications (analyses chimiques qualitatives et quantitatives, interaction entre molécules, biomédecine, entre autres) [22].

Généralement, le spectre fournit des indications précises quant à la structure et l'identité du composé analysé. Ces informations pourront être utilisées à des fins d'analyse quantitative[59].

IV.1.2. Conditions d'utilisations de spectrométrie de masse.

Les conditions sont à remplir pour utiliser la spectrométrie de masse:

- × La première est liée à la volatilité de composé (suffisante pour donner lieu à une «vapeur de molécules» qui pourront être ionisées à basse pression).
- × Le second critère est un critère de pureté de l'échantillon. En effet, si pour une molécule déterminée, le nombre d'informations fournies est très élevé (différent type d'ions, de masse et d'intensités), il est impératif que ces informations soient issues d'un seul composé. Sans quoi, les spectres vont se superposer et rendre toute interprétation impossible (vrai également pour les méthodes spectrométriques à spectre compliqués: IR, RMN...) [59].

IV.1.3. Les différentes techniques d'ionisation en spectrométrie de masse [22]

Il y a plusieurs techniques d'ionisation en spectrométrie de masse comme l'impact électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI) ont apporté par le passé de nombreuses informations structurales mais nécessitaient des isollements préalables des substances à étudier et souvent des dérivations post-isollement car les terpènes sont généralement volatils La désorption de champ (FD) a ensuite permis l'étude des flavonoïdes sans dérivation mais posait des problèmes relatifs à la préparation des échantillons qui restreignaient l'application. D'autres techniques telles que

l'ionisation par bombardement d'atomes rapides (FAB) et l'ionisation chimique directe (DCI) ont également été appliquées aux flavonoïdes [72].

IV.1.4. Le principe de la spectrométrie de masse.

Le principe de la spectrométrie de masse consiste au bombardement à l'aide d'un faisceau d'électrons, une molécule à l'état gazeux pour produire une série de fragment enregistrables et caractéristiques de la molécule initiale **Figure IV.19** .

Notant que la plupart des composés organiques ont des potentiels d'ionisation compris entre 7 et 20 eV. L'efficacité de l'ionisation s'accroît avec l'énergie des électrons, pour atteindre un seuil entre 50 et 100 eV.

Les molécules M des produits à analyser sont bombardées par ces électrons, ce qui donne naissance à l'ion M^+ avec la réaction suivante :

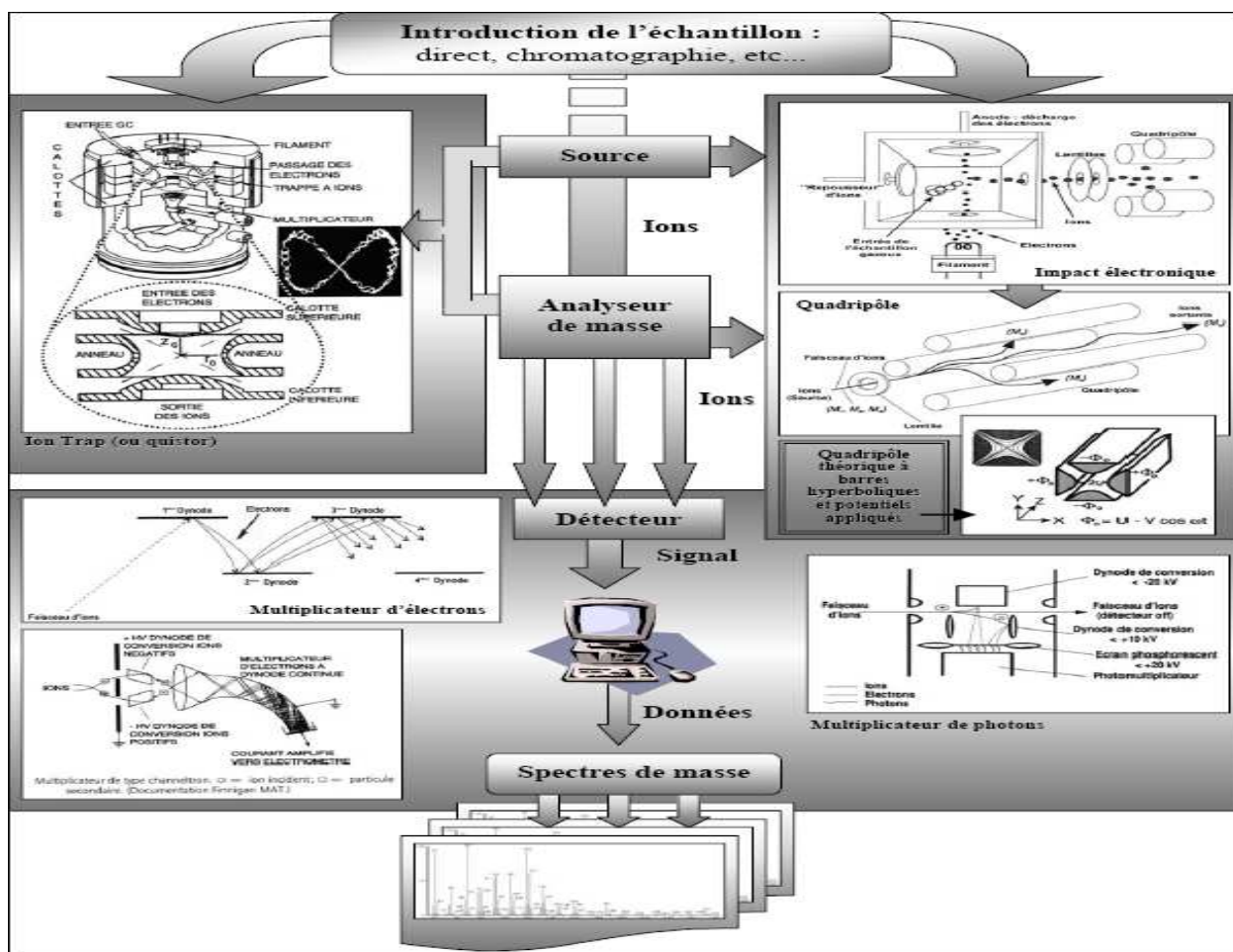
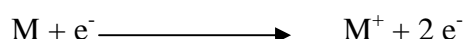


Figure IV.19 : schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse[13]

IV.2. Analyse Par Les Couplages Conventionnels [13]

IV.2.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG).

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition [60]. La CPG est la technique usuelle dans l'analyse des huiles essentielles. Elle permet d'opérer la séparation de composés volatils de mélanges très complexes et une analyse quantitative des résultats à partir d'un volume d'injection réduit [60].

Pour chacun des composés, deux indices de rétention polaire et apolaire, peuvent être obtenus. Ils sont calculés à partir des temps de rétention d'une gamme étalon d'alcane ou plus rarement d'esters méthyliques linéaires, à température programmée (indice de rétention) [61]. Ils sont ensuite comparés avec ceux de produits de référence (mesurés au laboratoire ou décrits dans la littérature). Toutefois, il est fréquent d'observer des variations, parfois importantes, lorsque l'on compare les indices de rétention obtenus au laboratoire et ceux de la littérature (en particulier sur colonne polaire). C'est pourquoi la comparaison des indices sur deux colonnes de polarité différente est nécessaire.

Malgré tout, ceci ne peut suffire à une bonne identification, sans l'apport du couplage entre la CPG et une technique d'identification spectroscopique : en général la spectrométrie de masse (CPG/SM). La combinaison de ces deux techniques complémentaires, est applicable à l'analyse d'un grand nombre de substances organiques, aussi bien gazeuses que liquides.

IV.2.2. Le couplage chromatographie - spectrométrie de masse (CPG/SM).

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) en mode impact électronique (SM-IE) est la technique la plus utilisée pour l'analyse des HE car les HE sont très peu volatils[22]. Il permet de connaître, dans la grande majorité des cas, la masse moléculaire d'un composé et d'obtenir des informations structurales relatives à une molécule à partir de sa fragmentation [13].

Les techniques de couplage sont plébiscitées car ne nécessitant pas d'étapes de purification préalable des composés, elles représentent un gain de temps important surtout lorsque les quantités d'échantillons disponibles sont faibles [68]. Il existe de nombreux exemples de l'application de cette technique pour l'analyse de mélanges de produits naturels complexes et, en particulier, de mélanges de flavonoïdes [70][69].

Le couplage LC-MS fournit, en fonction du type de technique de masse employée, divers éléments relatifs à la masse moléculaire de chaque constituant d'un mélange mais également des informations découlant du comportement en LC (temps de rétention en fonction du type de colonne), de l'absorbance UV et permet des comparaisons avec des standards ou des données préalablement acquises. C'est la technique de choix pour caractériser rapidement sans séparation chimique les éléments d'un mélange de composés naturels pour savoir s'ils sont, ou non, déjà connus et s'ils méritent les ressources requises pour leur isolement et leur détermination structurale (étape connue sous le terme anglais de dereplication) [71].

Les informations apportées par la fragmentation sont primordiales pour une identification partielle ou une « dereplication » d'un mélange complexe [68]. Pour l'identification de composés inconnus, la LC-MS à détection UV permet une identification rapide de la classe de flavonoïdes et est appliquée préalablement à une grande variété de LC-MS/MS ou LCMS n . Ces techniques sont aussi employées pour l'analyse quantitative.

Dans la source d'ionisation les molécules sont bombardées à l'aide d'électrons, conduisant ainsi à la formation des ions en phase gazeuse. Les ions sont ensuite dirigés vers la partie analytique de l'appareil. Il existe plusieurs analyseurs de masse mais les plus utilisés pour l'analyse des huiles essentielles sont le « quadripôle » et le « piège à ion » ou « ion trap ». Le quadripôle ainsi que l'« ion trap » utilisent la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon le rapport masse sur charge (m/z) [62][63].

Les spectres de masse ainsi obtenus sont ensuite comparés avec ceux des produits de référence contenus dans les bibliothèques informatisées disponibles **Figure IV.20**, commerciales (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library [64], Wiley Registry of Mass Spectral Data [65], contenant plusieurs milliers de spectres, König-Joulain, intitulée « Terpenoids and Related Constituents of Essential Oils » contenant plus de 1200 composés) ou construite au laboratoire. Ainsi une bibliothèque dénommée « Arômes » a été construite par nos soins. Elle contient près de 500 spectres de composés essentiellement terpéniques. Les spectres de masse expérimentaux peuvent aussi, si besoin, être comparés à des spectres contenus dans des bibliothèques non informatisées [66]. En général, les résultats sont meilleurs avec des références enregistrées au laboratoire avec des conditions expérimentales rigoureusement identiques.

Si, dans la grande majorité des cas le couplage CPG/SM fonctionne correctement, certains auteurs ont souligné les difficultés rencontrées lors de l'identification de molécules possédant des

spectres de masse insuffisamment différenciés, voire superposables, comme pour le 1-endo-bourbonanol (sesquiterpène tricyclique) et le 1,6-germacradièn-5-ol (monocyclique) [67]. C'est donc le cas de certains sesquiterpènes et diterpènes, puisque ces molécules sont construites à partir des mêmes entités isopréniques.

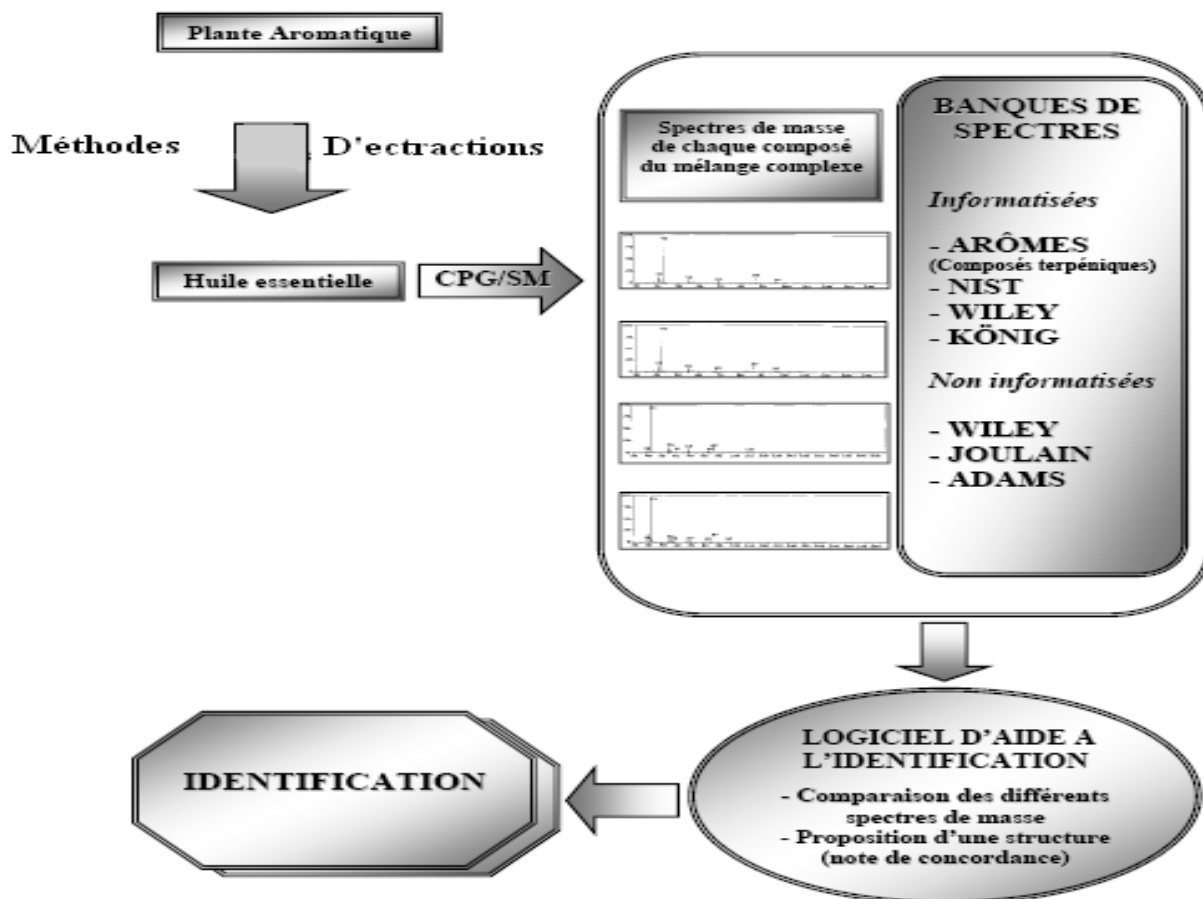


Figure IV.20 : Identification des composés d'une huile essentielle par GC-SM[13]

IV.2.3 Caractéristiques principales de la CPG et SM

Mais la comparaison des caractéristiques principales des deux techniques met en évidence une difficulté essentielles qui consiste en la différence des pressions de travail **Table IV.5** [59]. Toute la difficulté du couplage consiste à faire transiter l'échantillon de la sortie de la colonne chromatographique où il est présent dans un gaz à pression atmosphérique vers la source du spectromètre de masse où la pression est l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} torr. Cette pression constitue une limite propre de la SM dans la mesure où des pressions de l'ordre de 10^{-3} torr (en hélium) conduisent à une perte importante de sensibilité et de résolution par suite d'un trop nombre de collisions ions-molécules [59].

Table IV.5: Caractéristiques principales de la CPG et SM

	CPG	SM
Quantité échantillon par pic	pg au µg	pg au µg
Concentration	pg au µg/ml	Produit pur
Analyse en phase	Gazeuse	Gazeuse
Durée d'analyse (secondes)	1 à 60 sec. (élution pic)	1 à 10 sec
Température d'analyse	Ambiante à 350°C	250 – 300 °C
Pression de travail	1 atm. (en sortie de colonne)	10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁶ torr
Echantillon en phase	Gazeuse	Gazeuse

Actuellement, la méthode de dosage et d'identification, la plus couramment employée dans l'étude des huiles essentielles, fait appel à la chromatographie en phase gazeuse. Elle permet l'identification (au moins en principe) des constituants et d'obtenir une valeur approximative des concentrations respectives. Cette méthode permet également de séparer de faibles quantités des différents composants de l'huile essentielle.

VI.1.Plante *Pituranthos scoparius*:

VI.1.1. La collecte de la plante:

La collecte de la plante s'est effectuée dans la région de Ghardaïa (Latitude: 32.4, Longitude: 3.81, Altitude: 450), en mois de février 2008. La plante à été déposée au laboratoire de Chimie Organique (à l'Université de Ouargla) et soumise aux opérations d'extraction.

Les analyses GC-MS ont été effectuées au niveau de laboratoire National Research Center (Égypte).

VI.1.2. Extraction des huiles.

L'huile essentielle est extraite par la méthode d'entraînement à la vapeur. Dans un Erlenmeyer de 2 litres contenant de l'eau mise en chauffage, on monte un alambic dans lequel on place la matière végétale (coupée en petits morceaux)**Figure VI.25.**



Figure VI.25: Huile et les morceaux de la plante *Pituranthos*

La vapeur d'eau traverse le matériel végétal en entraînant les produits volatils vers la colonne de condensation (réfrigérant). La vapeur condensée est le mélange d'eau et de l'huile essentielle. Celle-ci est recueillie dans une ampoulé décomptée. L'huile est séparée de l'eau par décantation **Figure VI.26.**

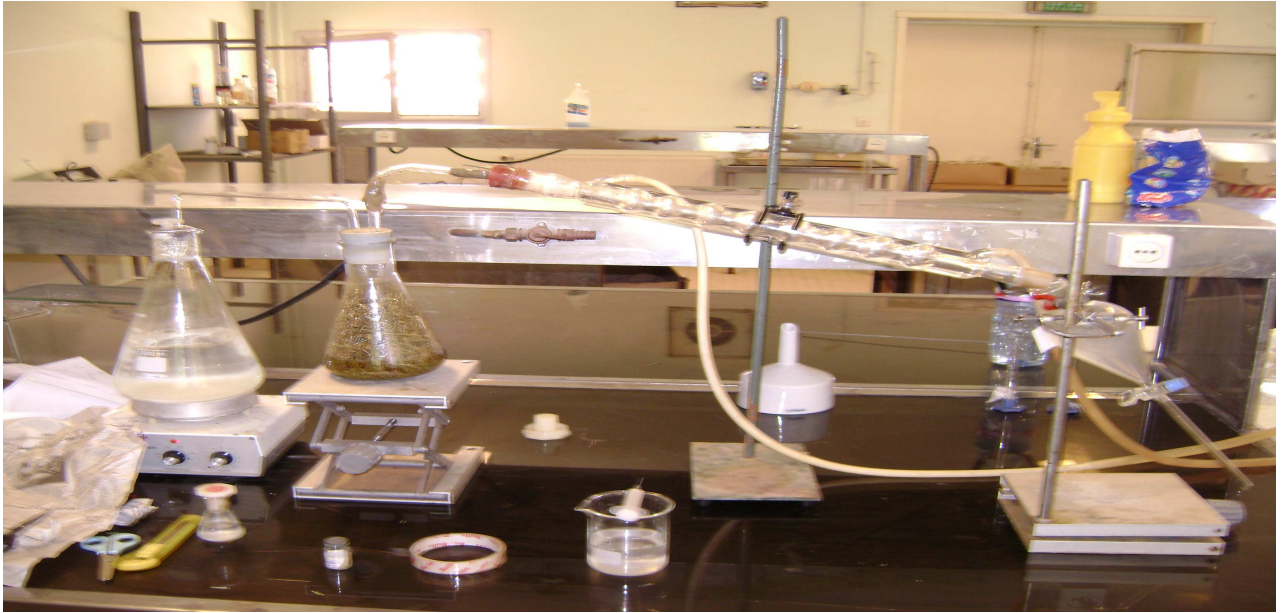


Figure VI.26: Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau

VI-1-3-Conditions d'analyse CPG/SM des huiles essentielles.

Les Huiles essentielles ont été analysées sur un une appareil de type Agilent GC6890A, équipé d'une colonne capillaire HP5MS (longueur: 30 m, et de 0,25 mm de diamètre intérieur. L'épaisseur du film est 0,25 mm) couplé à un spectromètre de masse de type Agilent 5973EI, avec un détecteur à impact d'électrons, 70 eV.

Les conditions analytiques sont les suivants **Table VI.6:**

Table VI.6: Condition d'analyse CPG/SM des huiles essentielles

Conditions	
Température de l'injecteur (°C)	250
Température du détecteur (°C)	150
Température de auxiliaire (°C)	280
Température de source (°C)	230
Programmation de température du four (°C)	50 à 1min, 50 à 150(3°C/min) et de 150°C à 250 °C (5°C/min) et en isotherme à (250°C) pendant 5 min
Quantité injectée (µl)	0,2

VI.1.4.Calcul de rendement:

L'huile essentielle est au préalable placée sur desséchant de type sulfate de magnésium (MgSO₄), afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau, puis est pesée afin de calculer le rendement de l'extraction par rapport à la masse de matériel végétal frais.

$$\% \text{ huiles} = \frac{\text{le poids d'huiles à obtenu après l'extraction}}{\text{Poids de matière végétal}} \times 100$$

Le poids de la matière végétal 1000g, et le poids d'huiles essentielles après l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau 2,5g.

$$\% \text{ huiles} = \frac{2,5 \times 100}{1000} = \boxed{0,25 \%}$$

VI.1.5. Les testes chimique sur la plante étudié:

Les tests chimiques préliminaires effectués sur la plante ont donné des résultats intéressants pour quelques familles de composés (tableau ci-dessous).

Table VI.7: les testes chimique de la plante *Pituranthos*

Familles chimiques	Observations
Tanins	+
saponosides	+
Huiles essentielles	+
Steroid	+

La densité relative à 20°C:

La densité relative à 20°C d'une HE est le rapport de la masse d'un certain volume d'HE, à 20°C, à la masse d'un volume égal d'eau distillée à 20°C.

$$d = \frac{2,5}{2,9} = 0,86$$

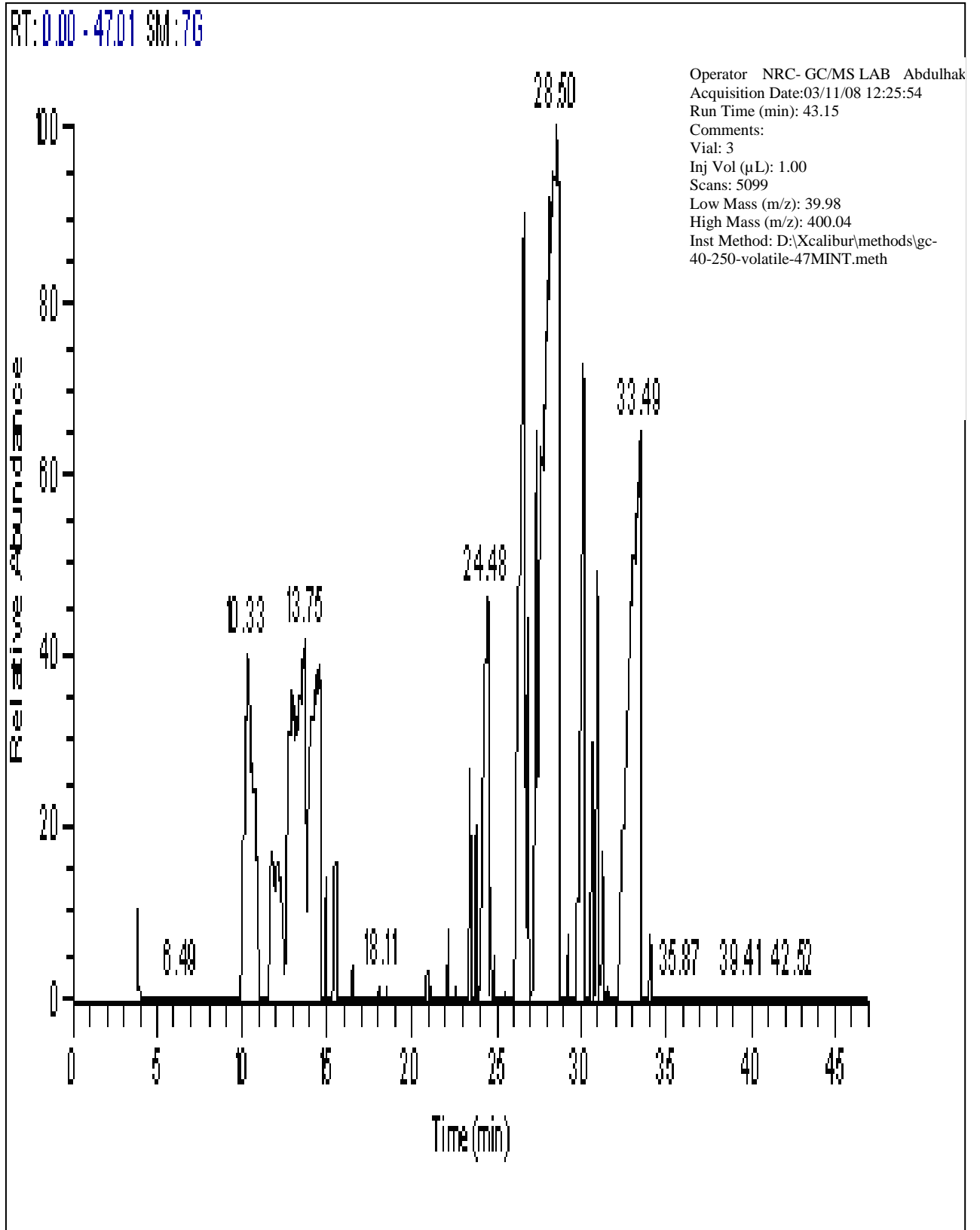
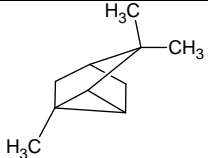
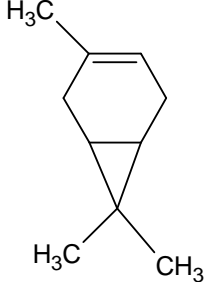
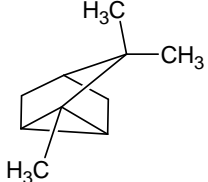
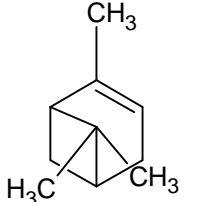
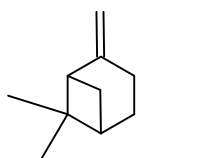
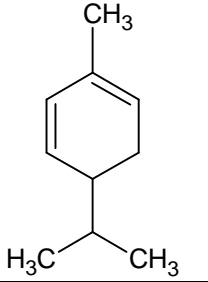
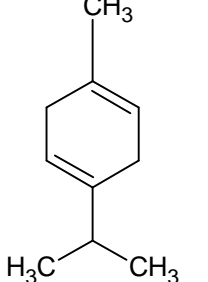
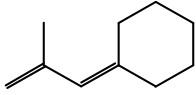
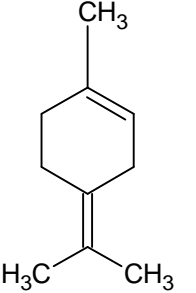
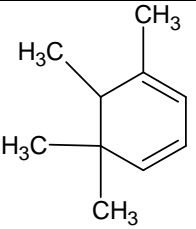
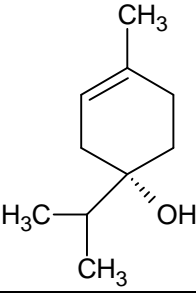
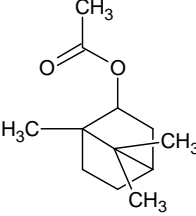
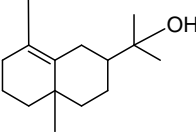
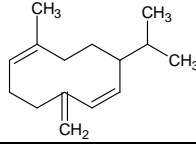
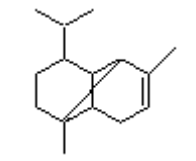
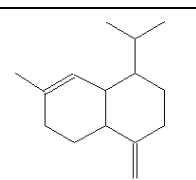


Figure VI.27: Chromatogramme des HE de la plante *Pituranthos scoparius*

Dans le **Table VI.8** nous avons reporté les résultats d'analyse de l'extrait par GC-MS.

Table VI.8: les résultats d'analyse de l'extrait de la plante *Pituranthos* par GC-MS

Composes	Type d'huiles essentielles	temps de rétention de HE	%	Formules moléculaires
cyclofenchène	Monoterpènes hydrocarbonés	10,26	3.61	
δ -3-carane	Monoterpènes hydrocarbonés	10,73	0.70	
tricyclène	Monoterpènes hydrocarbonés	10,90	0.58	
α- pinéne	Monoterpènes hydrocarbonés	11,72	2.93	
2-B-pinene	Monoterpènes hydrocarbonés	12,17	3.74	
α- Phellandrene	Monoterpènes hydrocarbonés	12,84	2.15	
γ- terpinene	Monoterpènes hydrocarbonés	13,73	5.47	

1-cyclohexyliden-2-methylpropene	Monoterpènes hydrocarbonés	14,60	12.89	
α -Terpinolene	Monoterpènes hydrocarbonés	14,93	2.68	
α -Pyronene	Monoterpènes hydrocarbonés	16,50	0.11	
(+)- Terpinen-4- ol	Monoterpènes oxygéné	18,10	0.05	
bornyl acetate	Monoterpènes oxygéné	20,92	0.07	
γ -Elemene	Sesquiterpènes oxygénés	22,21	0.24	
Gérmacrène D	Sesquiterpènes oxygénés	22,59	0.04	
α -copaene	Sesquiterpènes hydrocarbonés	23,47	1.34	
t-muurolene	Sesquiterpènes hydrocarbonés	23,76	1.01	

4-acetyl-2-nitroazidobenzene	-	24,47	2.19	
3,7-Guaiadiene (2-acetonyl-4methyl-tetrahydropyran)	Sesquiterpènes hydrocarbonés	24,67	0.56	
8-methoxy-1,2,3,4 – tetrahydro-1-isopropyl-naphtalene	Monoterpènes oxygéné	24,91	0.17	
B- cubebene	Sesquiterpènes hydrocarbonés	26,63	15.28	
Bicyclogermacène	Sesquiterpènes hydrocarbonés	26,86	1.44	
δ- cadinène	Sesquiterpènes hydrocarbonés	27,34	2.60	
Myristicine (1,3-benzodioxole,4 – methoxy-6-(2-propenyl))	Dérivée aromatiques de monoterpène	27,62	12.14	
Syn-7-tert-butyl-3-diazobicyclo[2,2,1]heptan-2-one	-	27,86	0.21	
Spathulenol	Sesquiterpènes oxygénés	29,20	0.27	
(z)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propenal	Dérivée aromatiques de monoterpène	30,15	3.74	

Muurolol	Sesquiterpènes hydrocarbonés	30,65	2.15	
β - eudesmol	Sesquiterpènes oxygénés	30,99	3.19	
butylidene phtalide	Dérivée aromatiques de monoterpène	31,23	0.86	
3-methyl-7-methoxy-2-benzopyran-1(1H)-one	Dérivée aromatiques de monoterpène	33,50	19.64	
Butylidene dihydro-phtalide	Dérivée aromatiques de monoterpène	34,07	0.40	

Monoterpènes	Monoterpènes hydrocarbonés (%)	34.86	35.15
	Monoterpènes oxygénés (%)	0.29	
Sesquiterpènes	Sesquiterpènes hydrocarbonés (%)	22.23	25.97
	Sesquiterpènes oxygénés (%)	3.74	
Dérivée aromatiques	Dérivée aromatiques de monoterpène (%)	36.78	36.78
Totale (%)		97.9	

VI.1.6. Résultats et discussion

L'analyse de l'échantillon par GC-MS à permis d'identifier 31 composés **Table VI.8**. Nous pouvons noter une forte prédominance de la fraction monoterpènes 35.15 %, tel que le α - pinène 2.93 %, 2-B-pinene 3.74 %, γ - terpinene 5.47 % , 1-cyclohexyliden-2-methylpropene 12.89 %, par rapport à la fraction sesquiterpéniques 25.97 % (B- cubebene 15.28 %, δ - cadinène 2.60 %, Muurolol 2.15 %, β - eudesmol 3.19 %), On peut remarquons que la fraction de dérivée aromatique représente environ de 36.78 %. **Figure VI.29**

Les composés hydrocarbonés constituent une importante partie de la composition chimique de huile essentielle 57.09 % par rapport à les composés oxygénée 40.81 %.

Parmi les composés majoritaires dans le huile , on trouve l' 3-methyl-7-methoxy-2-benzopyran-1(1H)-one 19.64 %, Myristicine 12.14 %, B-cubebene 15.28 %, 1-cyclohexyliden-2-methylpropene 12.89 %, γ - terpinene 5.47 % .

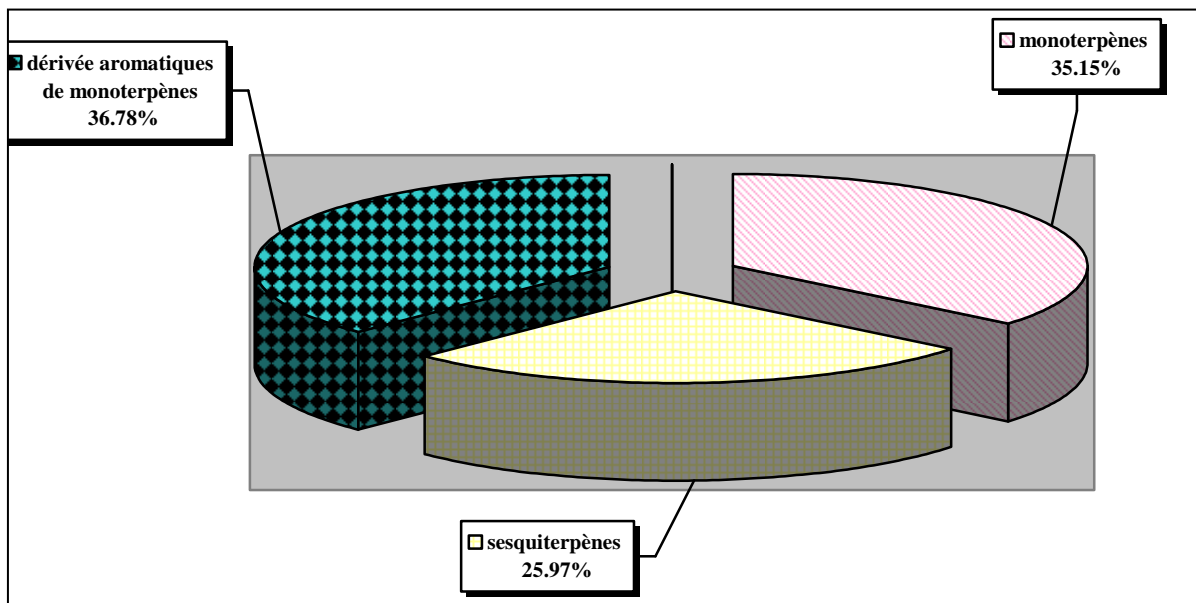


Figure VI.28: Représentation des fraction de huile de la plante *Pituranthos*

Par ailleurs, les huiles essentielles obtenues par hydrodistillation des graines et les tiges du plante *Pituranthos scoparius* à mois d'Avril, ont été analysées par GC-MS. Le **Table VI.9**, englobe la nature de type de huile et le pourcentages.

Table VI.9: pourcentage des déférences fraction de huile (publication)

Monoterpènes	Monoterpènes hydrocarbonés (%)	37.7	40.5
	Monoterpènes oxygénés (%)	2.8	
Sesquiterpènes	Sesquiterpènes hydrocarbonés (%)	25.9	38.7
	Sesquiterpènes oxygénés (%)	12.8	
Dérivée aromatiques	Dérivée aromatiques de monoterpène (%)	16.3	16.3
Totale (%)		95.5	

Les composés de l'huile identifiés représentent 95.7 % de l'huile totale pour les tiges. la composition de huile est dominée par monoterpènes 40.5 % pour l'huile de la tige. Parmi monoterpènes, les hydrocarbures sont principalement représenté 93.1 % total de monoterpènes. limonène 9.8 % et α -pinène 6.8 % étaient des principaux monoterpènes hydrocarbonés.

La fraction du sesquiterpène est représentez 38.7% de l'huile pour les tiges. les, sesquiterpène hydrocarbonés principalement représenté à 25.9 %, du huile, est plus haut deux fois que les sesquiterpènes oxygénés 12.8 %.

Dans notre étude, pour chaque huile essentielle, nous avons trouvé les principaux composés dans les semblables montants: pour les tiges, α -pinène 6.8 %, phellendrene 7.1 %, limonène 9.8 %, méthyle eugénol 4.5 %, germacrene D 12.73 %, myristicin 7.2 %, spathulenol 4.5 %, et B-eudesmol 4.1 %.

Remarque qui les dérivées aromatiques des monoterpènes est représenter à 16.3 % de huile.

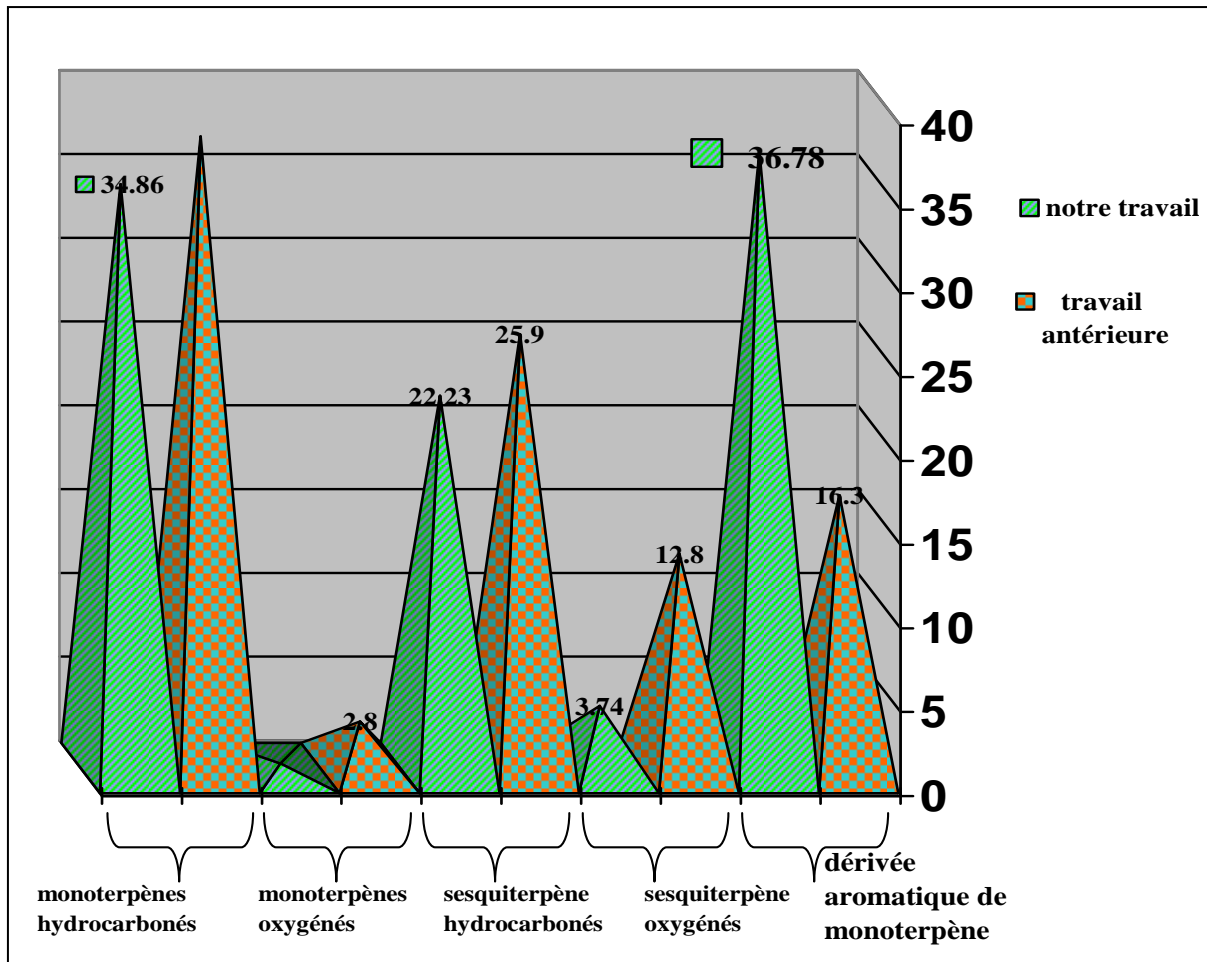


Figure VI.29: pourcentage des défèrent fraction de HE de la plante *Pituranthos*

VI.1.7. Comparaisons:

Comparativement aux données de la littérature (publication de P.vérité et al) [85], et les résultats de notre travail pour la même espèce **Figure VI.29**. Nous remarquons que les composés de l'huile identifiés en représentent 97.9 % et 95.7 %, respectivement, de l'huile totale pour notre travail et les huiles des tiges (publication). La composition de chaque huile est dominée par les monoterpènes (35.15 % et 40.5 % pour notre travail et l'huile des tiges (publication), respectivement). Les monoterpènes hydrocarbonés sont principalement représentés (99.1 % et 93.1 % de monoterpènes total). α -pinène (2.93 % et 6.8 %), et α -phylendrene (2.15 % et 7.1 %), étaient les principaux hydrocarbures du monoterpène.

Les dérivés aromatiques de monoterpènes sont très différents dans notre travail 36.78% et l'huile de la tige (publication) 16.3 %. myristicine (12.14 % et 7.2 %), muurolol (2.15 % et 3.6 %), et B-eudesmol (3.19 % et 4.1 %) étaient les principaux dérivés aromatiques de monoterpènes.

La fraction du sesquiterpène est différente dans notre travail 25.97 % et l'huile de la tige (publication) 38.7 %. Pour l'huile de notre travail, les sesquiterpènes hydrocarbonés sont (85.6%) plus élevés que les sesquiterpènes oxygénés 14.4%. Pour l'huile de la tige, les sesquiterpènes hydrocarbonés sont 25.9 %, total de l'huile est plus haut deux fois que les sesquiterpènes oxygénés 12.8 %.

D'après les résultats obtenus par GC-MS, de nouveaux constituants ont été détectés pour la première fois dans l'huile de *Pituranthos scoparius*, comparativement aux résultats publiés jusqu'à ce jour. Ces composés sont: Δ -3-carane, tricyclène, 2-B-pinène, 1-cyclohexylidène-2-méthylpropène, α -Pyronène, 3,7-Guaiadiène, 8-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-1-isopropyl-naphtalène, (z)-3-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2-propenal, butylidène phtalide, 3-méthyl-7-méthoxy-2-benzopyran-1(1H)-one, Butylidène dihydro-phtalide.

VI.2. Plante *Rhantherium adpressum*

VI.2.1. La collecte de la plante *Rhantherium adpressum*:

la collecte de cette plante s'est effectuée dans la région de Ghardaïa aux mois d'Avril 2008, on a réalisé le même protocole expérimental décrit auparavant.

Les analyses ont été effectuées au niveau de laboratoire de recherche de biologie de centre Universitaire de Jijel.

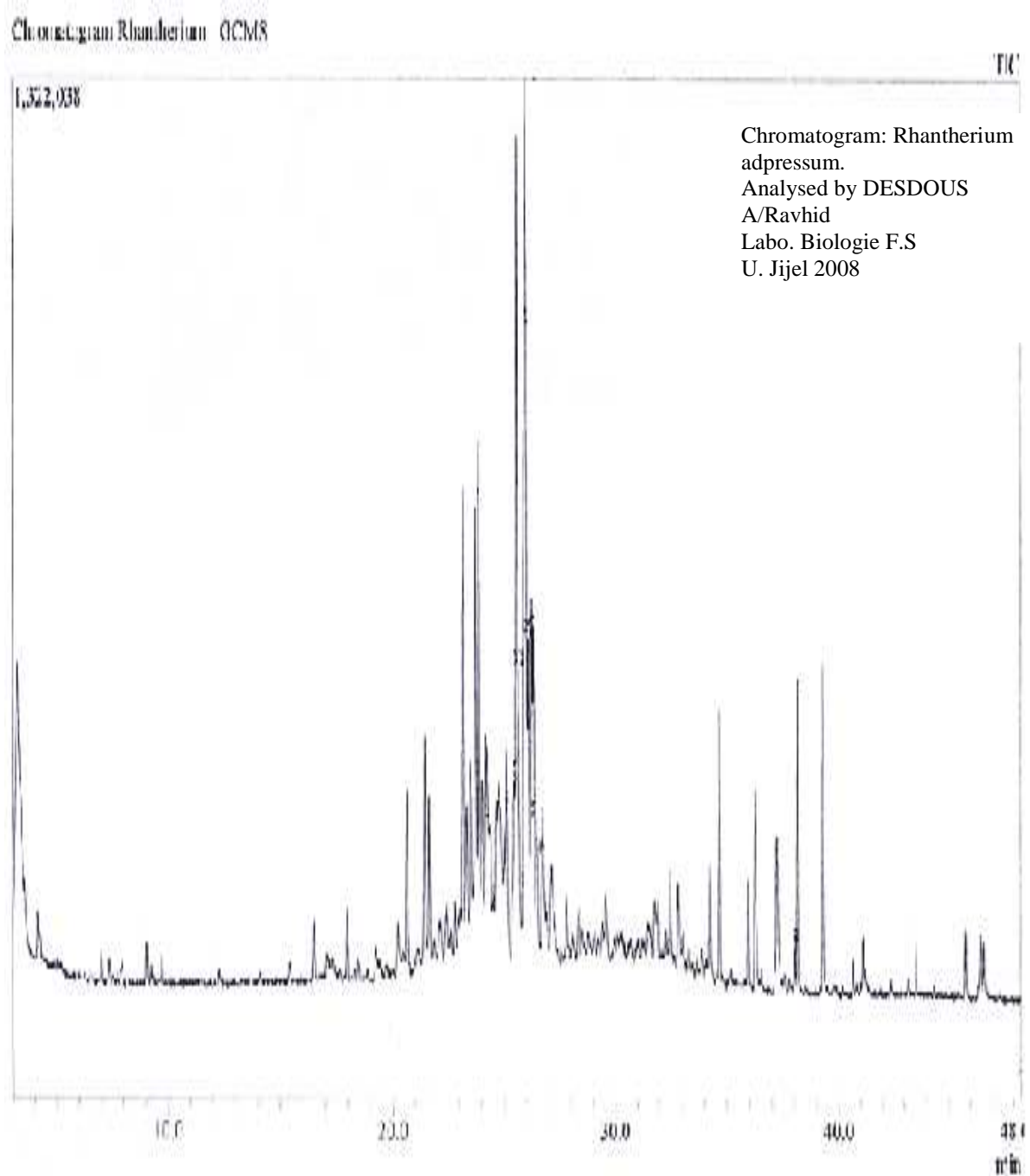
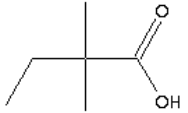


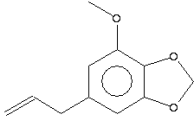
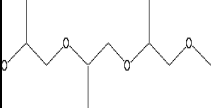
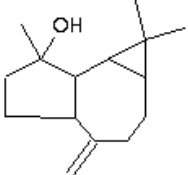
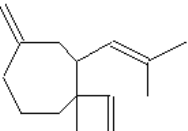
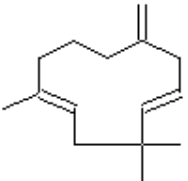
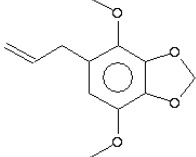
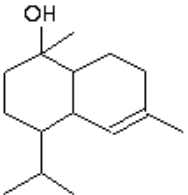
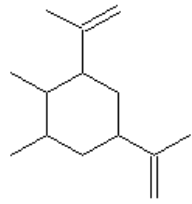
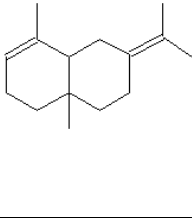
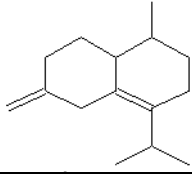
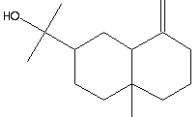
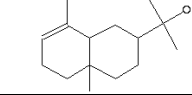
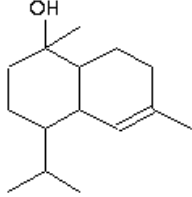
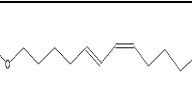
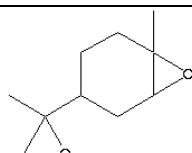
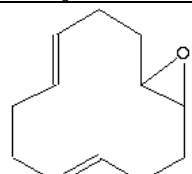
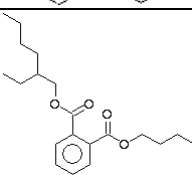
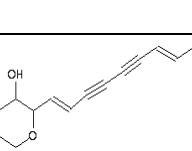


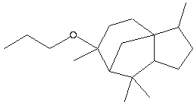
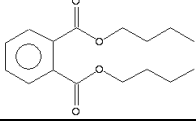

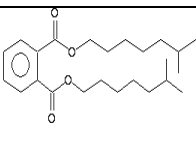
Figure VI.30: Chromatogramme des H.E de la plante *Rhantherium adpressum*

Dans le **Table VI.10** nous avons reporté les résultats d'analyse de l'extrait par GC-MS.

Table VI.10: Les résultats d'analyse de l'extrait par GC-MS de la plante *Rhantherium*

Composes	Type d'huiles essentielles	temps de rétention de HE	%	Formules moléculaires
Acide 2,2-dimethylbutanoïque	Acide gras	4.10	0.38	
n-Hexadecan-1-ol	Monoterpène oxygéné	16,5	0.52	
n-Tridec-1-ene	Monoterpène hydrocarboné	17,95	0.54	
Myristicin	Dérivée aromatiques de monoterpène	20,62	5.05	
1-[2-(2-Methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-2-propanol	Monoterpène oxygéné	22,78	0.47	
(-)-Spathulenol	Sesquiterpènes oxygénés	23,85	19.57	
Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	Sesquiterpènes hydrocarbonés	24,25	2.38	
B-Humulene	Sesquiterpènes hydrocarbonés	24,38	1.48	
Apiole (Camphre de Persil)	Dérivée aromatiques de monoterpène	24,65	2.29	
(-)-B-Cadinol	Sesquiterpènes oxygénés	24,85	11.34	

Cyclohexane, 1,2-dimethyl-3,5-bis(1-methylethenyl)-, (1à,2á,3á,5á)	Sesquiterpènes hydrocarbonés	25,00	1.39	
Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)	Sesquiterpènes hydrocarbonés	25,37	1.62	
Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene	Sesquiterpènes hydrocarbonés	25,55	12.94	
B-Eudesmol	Sesquiterpènes oxygénés	25,65	15.13	
.α-Eudesmol	Sesquiterpènes oxygénés	26,18	5.37	
.α -Cadinol	Sesquiterpènes oxygénés	26,26	6.56	
E,Z-5,7-Dodecadien-1-ol acetate	Monoterpène oxygénés	26,45	1.78	
1-Methyl-4-(2-methyl-2-oxiranyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane	Monoterpène oxygénés	26,74	1.80	
1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	Sesquiterpènes oxygénés	27,13	1.32	
1-Butyl 2-(2-ethylhexyl) phthalate	Dérivée aromatiques de monoterpènes	29,58	0.59	
2H-Pyran-3-ol, tetrahydro-2-(1,7-nonadiene-3,5-diynyl)	Sesquiterpènes oxygénés	32,47	4.81	

Cedryl propyl éther	Sesquiterpènes oxygénés	32,84	0.74	
Dibutyl phthalate	Dérivée aromatiques de monoterpènes	34,24	0.87	
acide Butyric, 2-tetradecyl ester	Acide gras	41,10	0.31	
acide 1,2-Benzenedicarboxylic, diisooctyl ester	Dérivée aromatiques de monoterpènes	46,46	0.46	

Monoterpènes	Monoterpènes hydrocarbonés (%)	0.54	5.11
	Monoterpènes oxygénés (%)	4.57	
Sesquiterpènes	Sesquiterpènes hydrocarbonés (%)	19.81	83.33
	Sesquiterpènes oxygénés (%)	63.52	
Dérivée aromatiques	Dérivée aromatiques de monoterpènes (%)	9.26	9.26
Totale %			97.70

VI.2.2. Résultats et discussions:

Les composés de l'huile identifiés représentent 97.7 % de l'huile totale pour les tiges. La composition de huile est dominée par sesquiterpènes 83.33 % du huile. Parmi sesquiterpènes, les composées oxygénées constituent une importante partie de la composition chimique du huile essentielle 76.22 % total de sesquiterpène, par rapporte à les composées hydrocarbonées 23.77 %.

La fraction du monoterpènes est représentez à faible quantité 5.11 % du huile. Les monoterpènes oxygéné représenté à 4.57 %, du huile, par contre les sesquiterpènes hydrocarbonées représenter à 0.54 %.

Remarque qui les dérivées aromatiques des monoterpènes est représenter à 9.26 % du huile. (Figure VI.31).

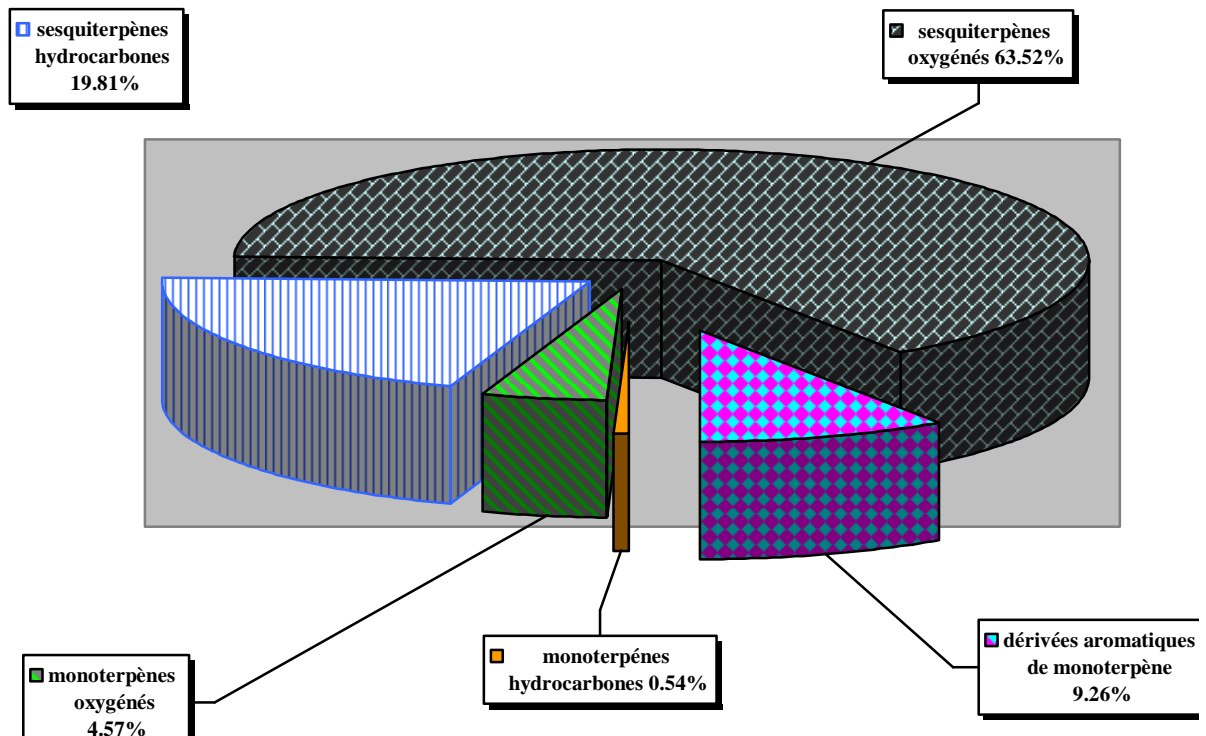
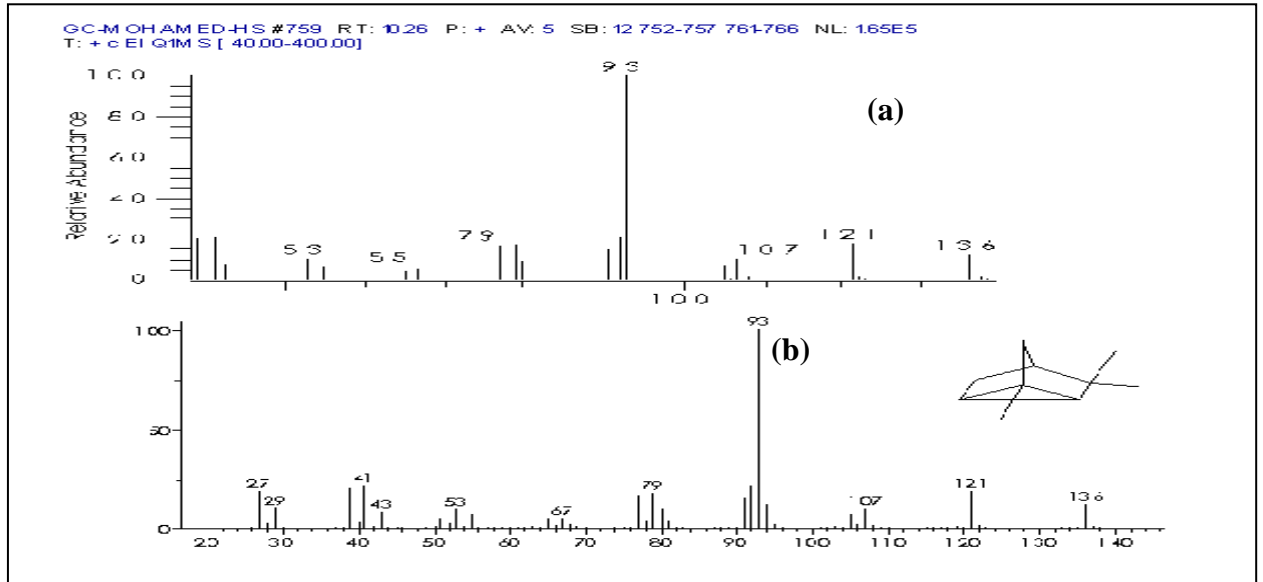


Figure VI.31: Représentation des fraction de HE du plante *Rhantherium adpressum*

Parmi les composées majoritaires dans les huile essentielle, on trouve: (-)-Spathulenol 19.57 %, B-Eudesmol 15.13 %, Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene 12.94 %, (-)-B-Cadinol 11.34 %, α -Cadinol 6.56 %, α -Eudesmol 5.37 %, 2H-Pyran-3-ol, Myristicin 5.05 %, tetrahydro-2-(1,7-nonadiene-3,5-diynyl) 4.81 %

Nous avons reporté dans la **Figure VI.32**, des quelques exemples d'identification des composés du huile de la plante *Pituranthos scoparius* par conformation des spectres de masse des composés identifiés avec leur spectre de référence obtenu par les basse des données.

Cyclofenchene



δ .3- Carène

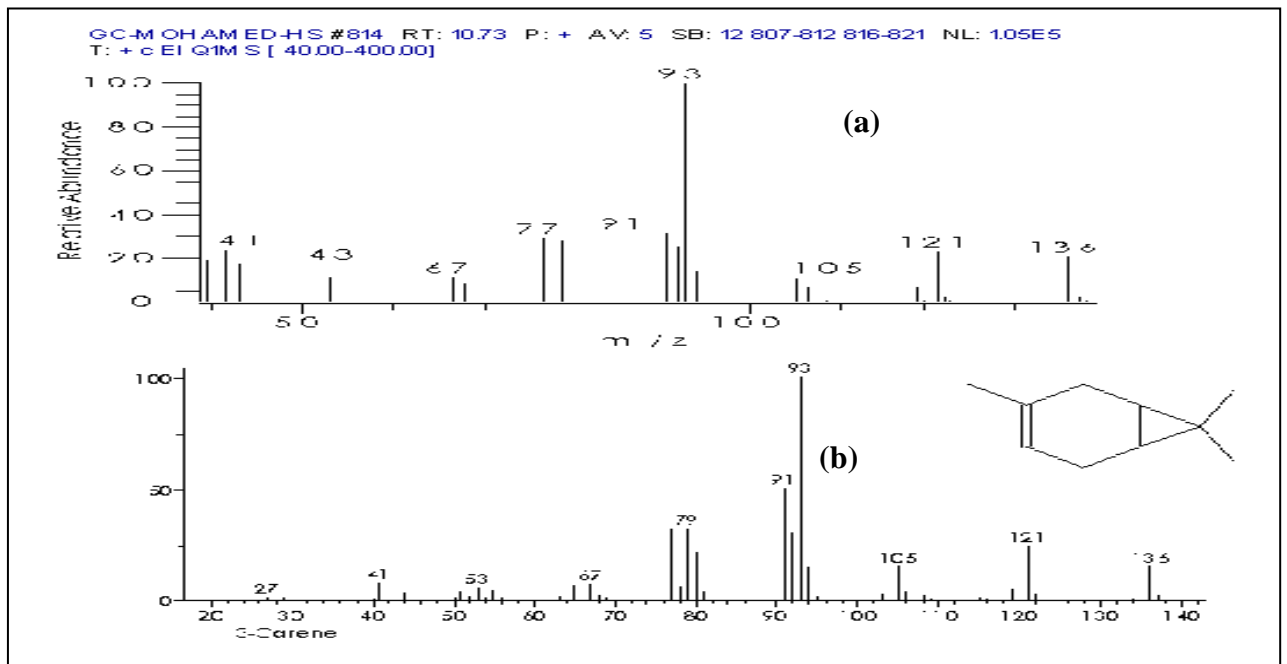
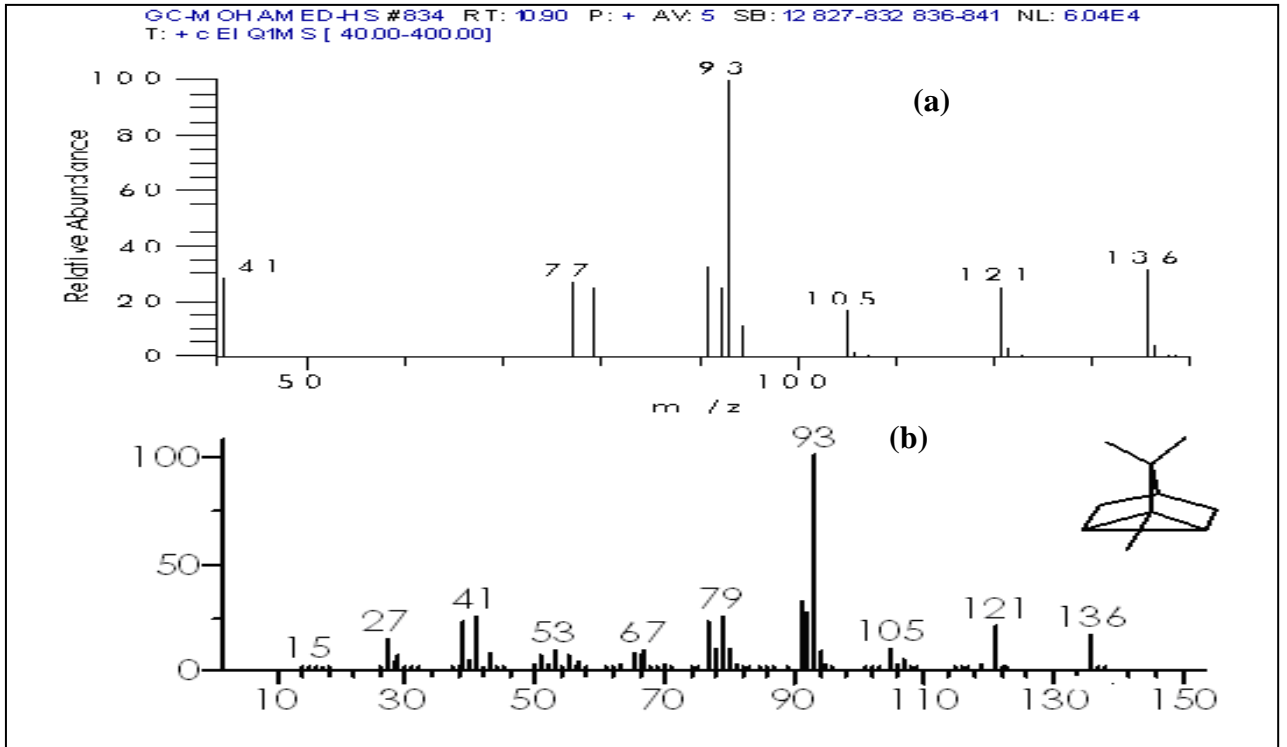
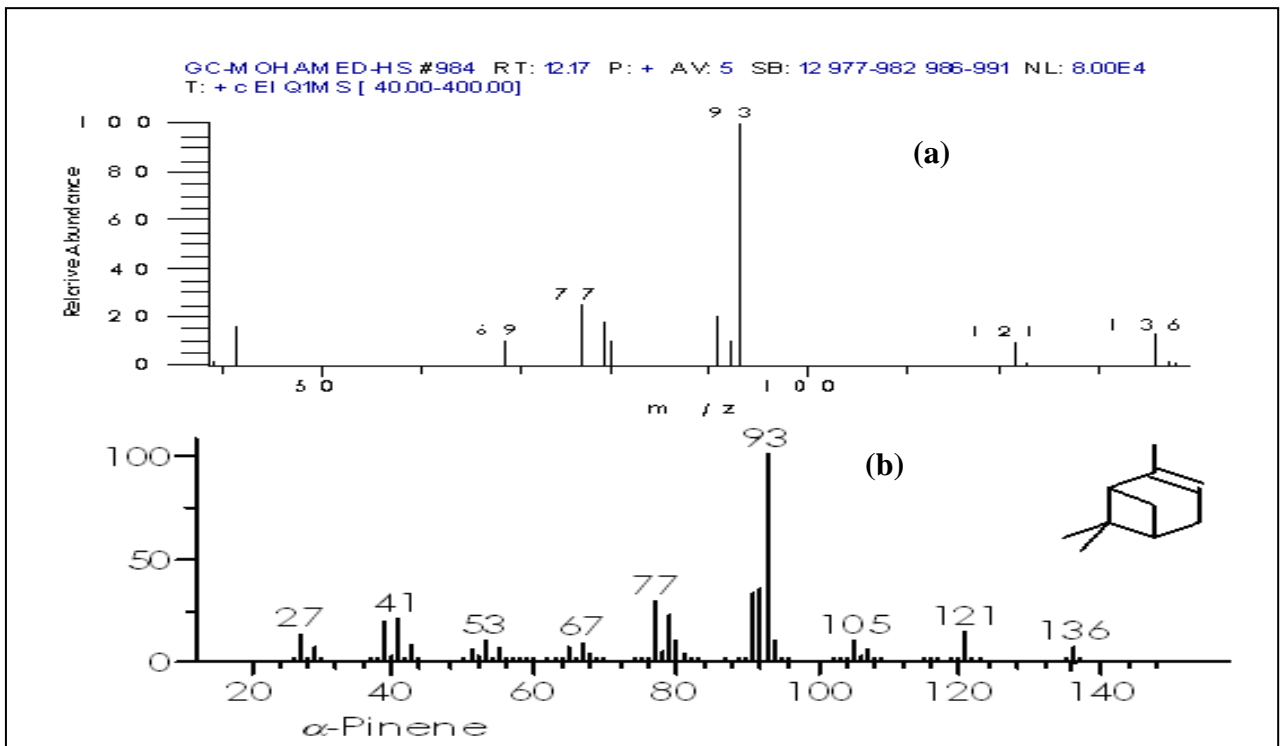


Figure VI.32: Spectres de masse de quelques composés identifiés dans l'HÉ de la plante *Pituranthos*
(a): le spectre obtenu dans notre travail.
(b): le spectre de référence.

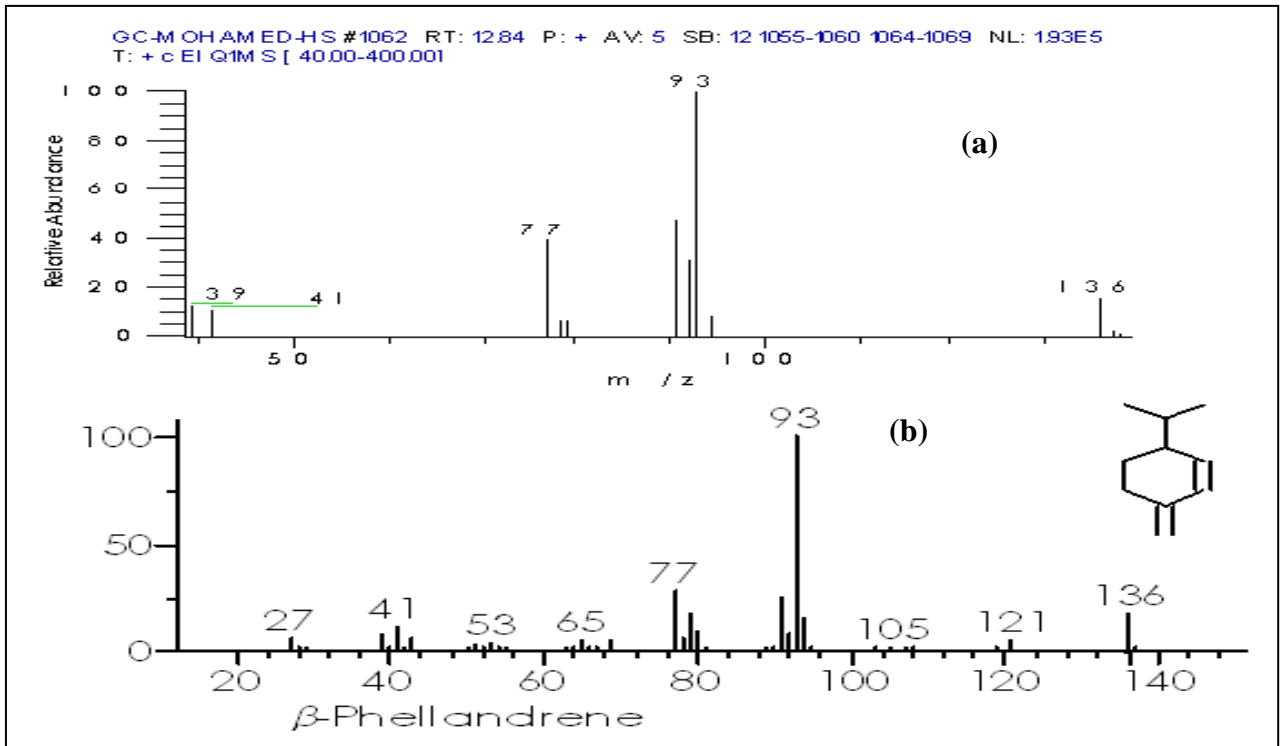
Tricyclene



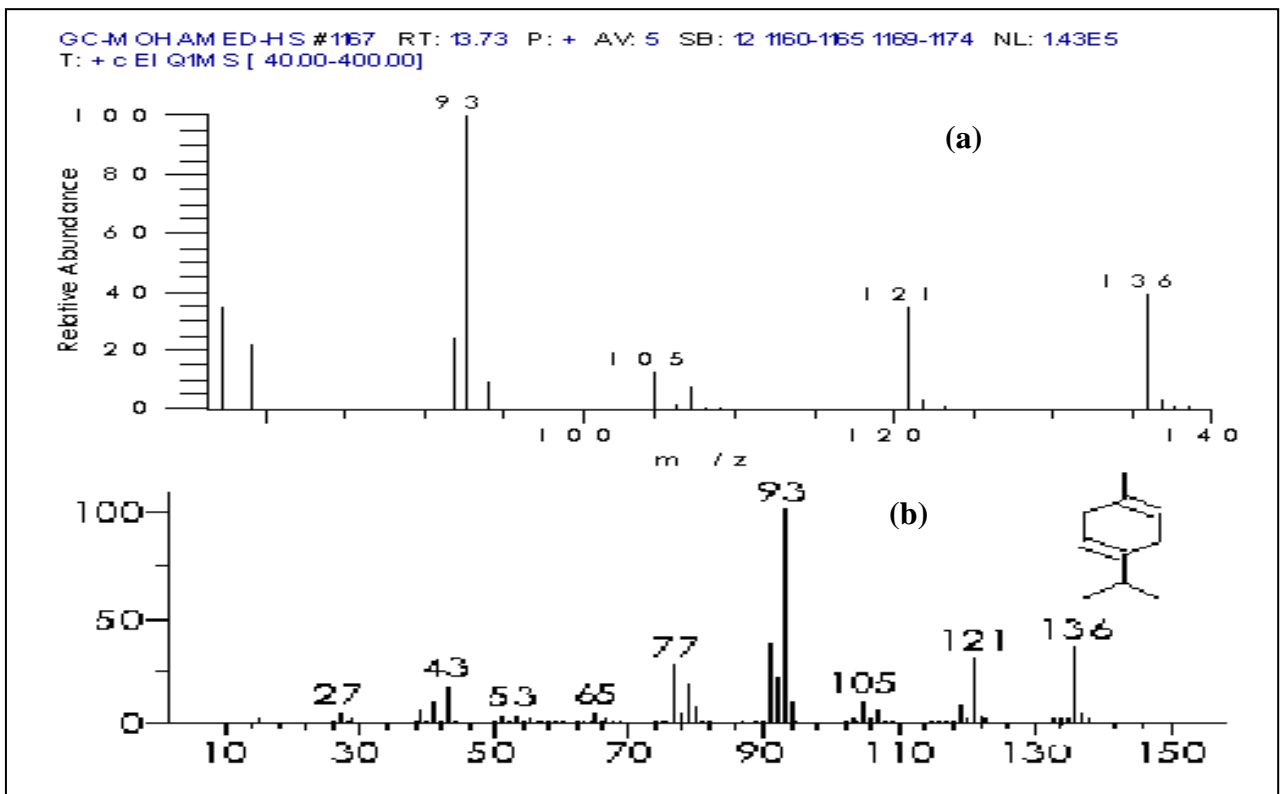
α -pinène



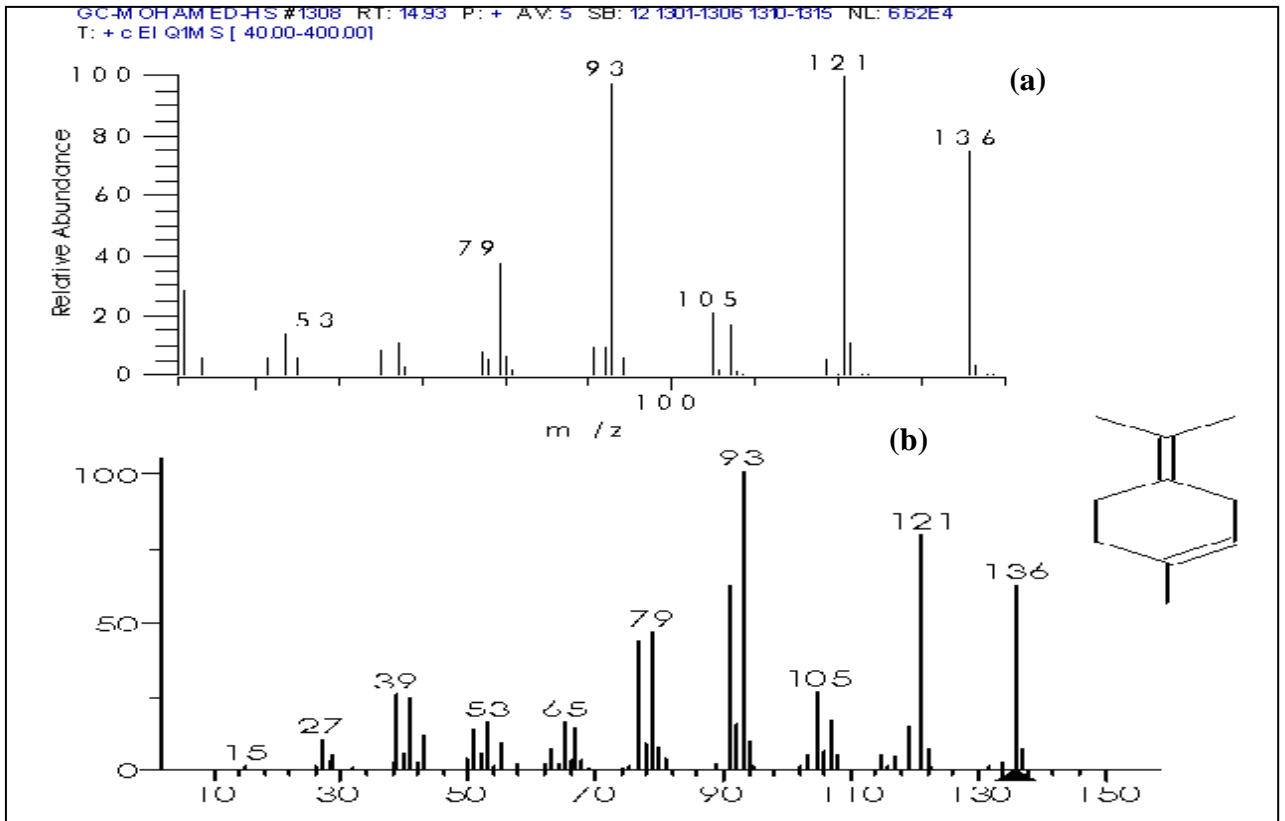
B-phellandrene



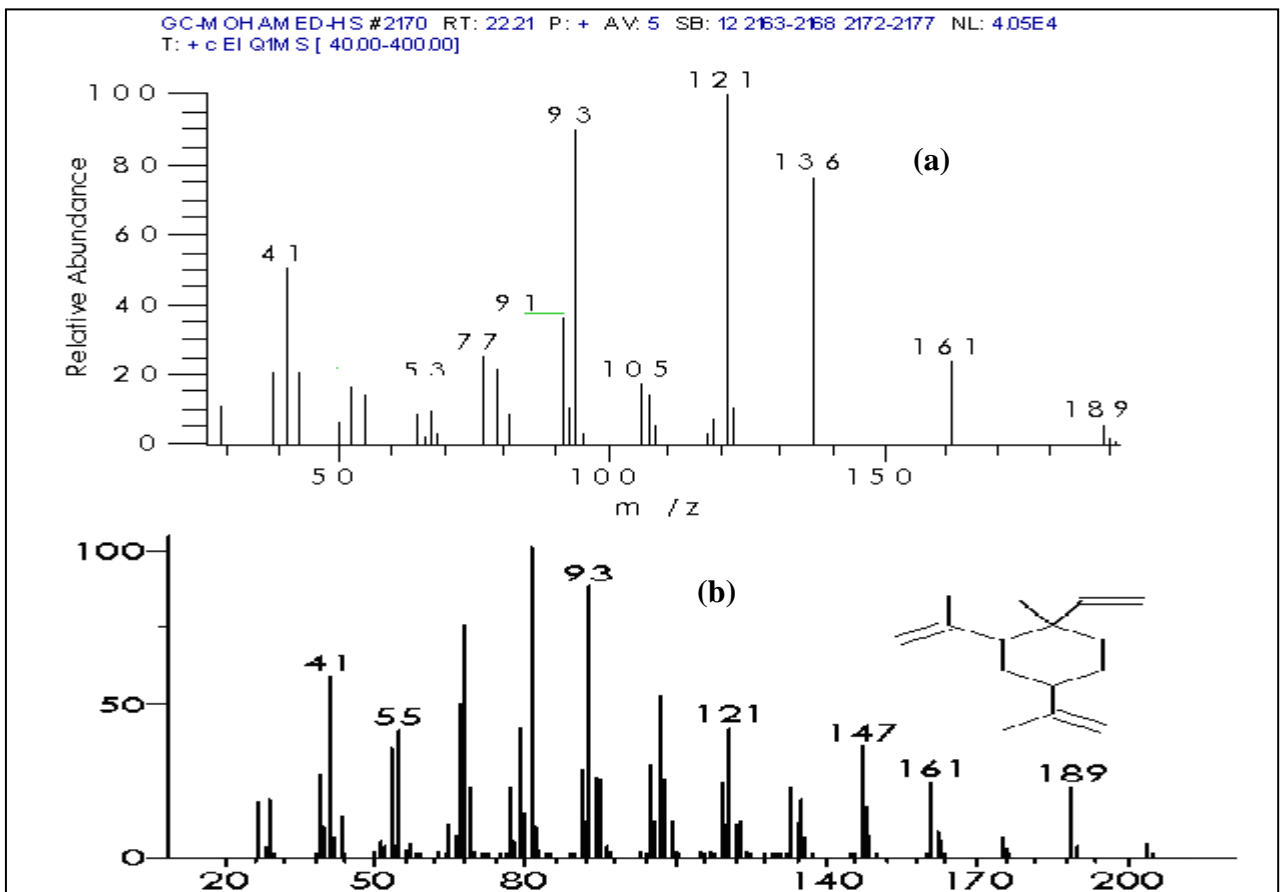
γ-Terpinene



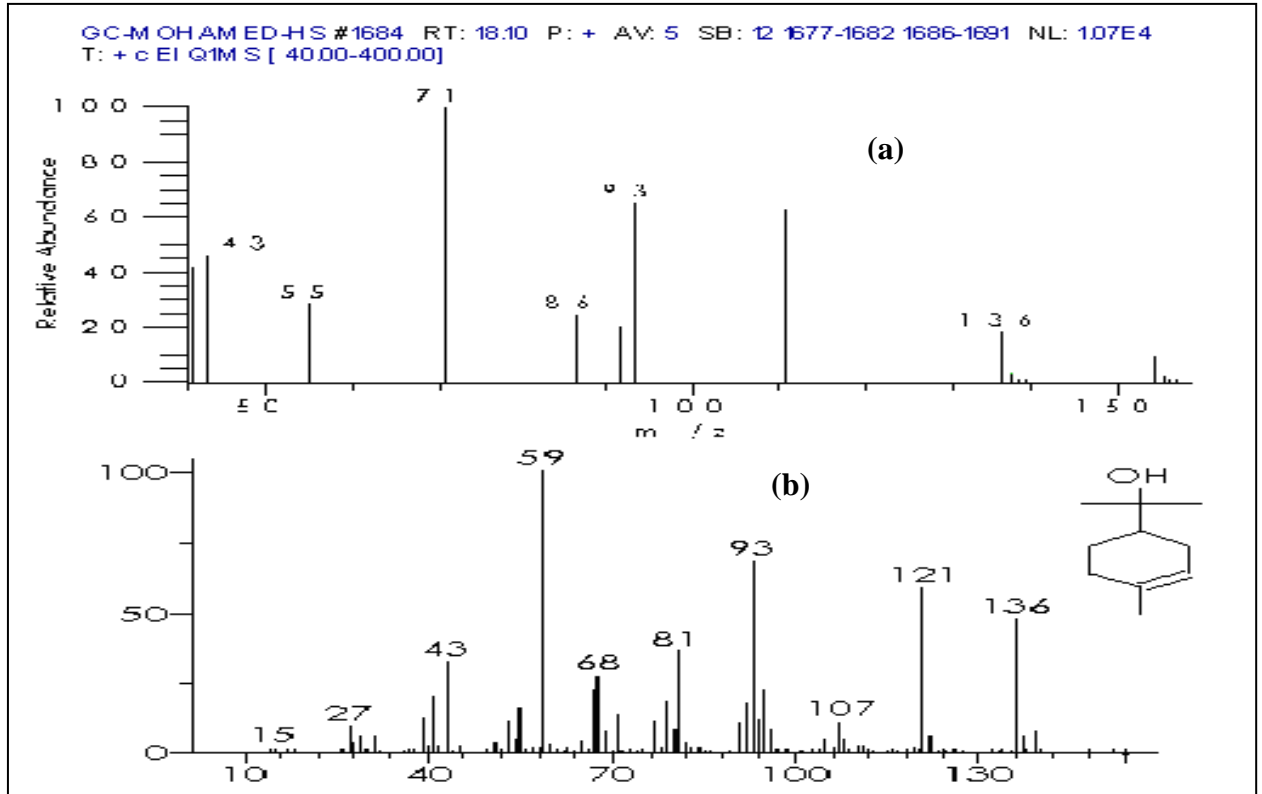
α -Terpinolene



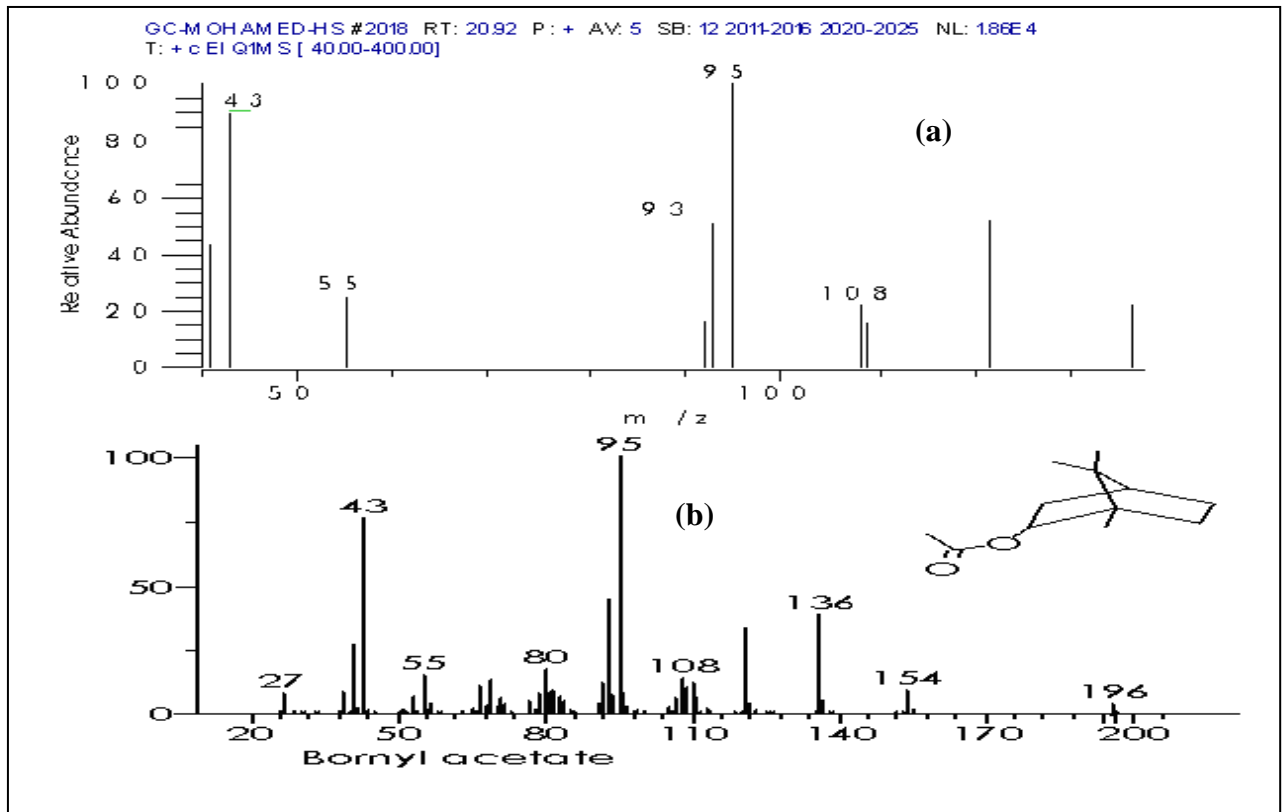
β -elemene



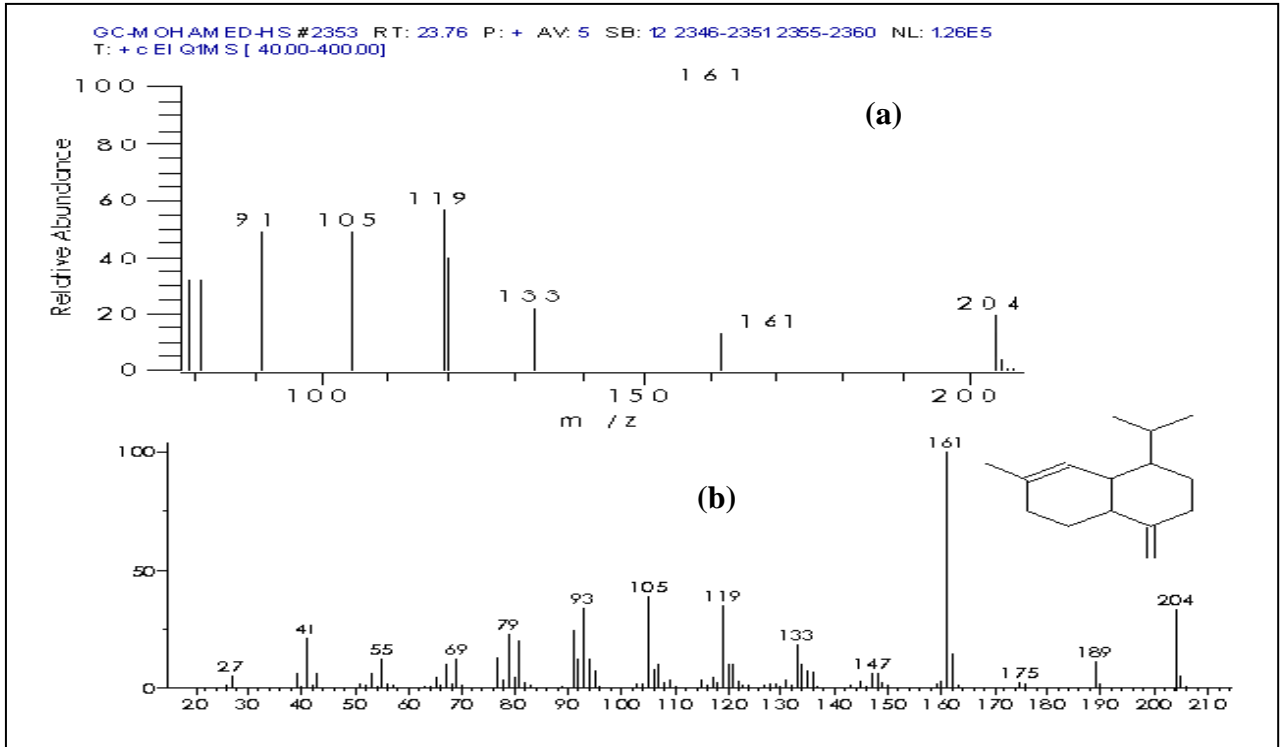
α -Terpineol



Bornyl acetate



γ -Muurolene



Conclusion générale

Le but principal de notre travail est d'étudier les huiles essentielles de deux plantes *Pituranthos scoparius* et *Rhantherium adpressum* récolté dans région de Ghardaia (El ghrara).

La détermination de la composition chimique d'une huile essentielle utilise des différentes méthodes d'analyses, telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les huiles essentielles sont extraites par plusieurs méthodes. Cependant dans le présent travail une seule méthode est préconisée: l'entraînement à la vapeur d'eau.

1- L'analyse de l'échantillon de la plante *Pituranthos scoparius* par GC-MS a permis d'identifier 31 composés. D'après les résultats obtenus, de nouveaux constituants sont détectés pour la première fois dans l'huile de *Pituranthos scoparius*, comparativement aux résultats publiés jusqu'à ce jour. Ces composés sont: Δ -3-carane, tricyclène, 2-B-pinene, 1-cyclohexylidene-2-methylpropene, α -Pyronene, 3,7-Guaiadiene, 8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-isopropyl-naphthalene, (z)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propenal, butylidene phthalide, 3-methyl-7-methoxy-2-benzopyran-1(1H)-one, Butylidene dihydro-phthalide.

Comparativement aux données de la littérature et les résultats du présent travail pour la même espèce, nous remarquons que les dérivés aromatiques de monoterpènes sont très différents.

2- Les composants identifiés de l'huile de la plante *Rhantherium adpressum* représentent 97.7 %. Les sesquiterpènes sont majoritaires 83.33 %. les monoterpènes se trouvent à faible quantité 5.11 %, et les dérivés aromatiques des monoterpènes représentent 9.26 % de l'huile.

La composition de l'huile dominée par sesquiterpènes 83.33 %, comprend un pourcentage élevé des composés oxygénés 76.22 % du total de sesquiterpènes, par rapport aux composés hydrocarbonés 23.77 %.

Parmi les composés majoritaires dans les huiles essentielles, on trouve: (-)-Spathulenol 19.57 %, B-Eudesmol 15.13 %, Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene 12.94 %, (-)-B-Cadinol 11.34 %, α -Cadinol 6.56 %, α -Eudesmol 5.37 %, 2H-Pyran-3-ol, Myristicin 5.05 %, tetrahydro-2-(1,7-nonadiene-3,5-dienyl) 4.81 %.

المخلص:

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة نبتتي القزاح و العرفج , و دراستنا تتمثل في استخلاص الزيوت الأساسية من النبتتين بطريقة الجرف البخاري, و تحليلها بواسطة GC-MS. بالنسبة لنبتة القزاح قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها مع ما هو موجود في المنشورات, و ملاحظة التغييرات في تركيبة الزيت, بتغيير طريقة الاستخلاص و فترة الدراسة, حيث استعملنا الاستخلاص بالجرف البخاري. أما فيما يخص نبتة العرفج فهي قليلة الدراسة, حيث لم يدرس زيت النبتة. مكننا هذا العمل من معرفة جيدة لنبتتي القزاح و العرفج و انه يمكن اكتشاف مركبات أخرى

كلمات المفتاح: نبتة القزاح, نبتة العرفج, الزيوت الأساسية, GC-MS.

Résumé:

Nous avons aborder dans ce travail à l'étude des deux plantes suivantes: Pituranthos scoparius et Rhantherium adpressum , et notre étude consiste à l'extraction des huiles essentielles de ces deux plantes par la méthode de l'entraînement à la vapeur, et leurs analyse grâce à GC-MS. Pour la plante Pituranthos scoparius, nous avons pu établir la comparaison entre nos résultats dans les publications, et l'observation des variations dans la composition de l'huile en fonction du changement de la méthode et la période d'extraction. Les études réalisées sur la plante Rhantherium adpressum sont rares, et son n'a pas été étudiée. Ce travail nous a permis de connaître un peu plus les plantes Pituranthos scoparius et Rhantherium adpressum, et quand on peut découvrir d'autres composés.

Mots clés:

La plante Pituranthos scoparius, la plante Rhantherium adpressum, huiles essentielles, GC-MS.

Abstract:

In this work, we have tackled the study of tow plants which aer Pituranthos scoparius and Rhantherium adpressum. The study consists in the extraction of essential oils from these plants through evaporation and analyzing these oils by GC-MS. Concerning Pituranthos scoparius, we have compared our findings to what was published; as well as, observing the structural changes of the oil in relation to the variation in the extraction method and the studying period. Regarding Rhantherium adpressum plant, studies are rare and its oil has never been studied. Pituranthos scoparius and Rhantherium adpressum well, and other compound can be discovered.

Key words:

Pituranthos scoparius plant, Rhantherium adpressum plant, essential oils, GC-MS.

Listes des figures

1	Figure I.1: synthèse Les composés secondaires dans les plantes.	5
2	Figure I.2: Domaine de la pharmacognosie.	7
3	Figure I.3: modes de distribution des plantes médicinales.	8
4	Figure II.4: structure du premier composé sesquiterpénique décoffrer.	
5	Figure II.5: Structure de l'unité isoprénique.	
6	Figure II.6: Exemples des quelques monoterpènes.	13
7	Figure II.7: Exemples des quelques sesquiterpènes.	13
8	Figure II.8: Exemples des quelques diterpènes.	14
9	Figure II.9: structure de Acide mévalonique.	15
10	Figure II.10: synthèse de monoterpène.	15
11	Figure II.11: synthèse de sesquiterpène.	16
12	Figure III.12: le montage de l' hydrodistillation.	27
13	Figure III.13: Schéma du mécanisme d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation.	28
14	Figure III.14: montage de l'entraînement à la vapeur d'eau.	29
15	Figure III.15: Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origines végétales.	30
16	Figure III.16: l'interaction onde – matière.	31
17	Figure III.17: montage d'extraction par micro-ondes .	31
18	Figure III.18: Appareil de soxhlet.	33
19	Figure IV.19: schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse.	36
20	Figure IV.20: Identification des composés d'une huile essentielle par GC-SM.	39
21	Figure V.21: Fleures de la plante Pituranthos scoparius.	43
22	Figure V.22: Pituranthos scoparius dans région.	43
23	Figure V.23: Classification de la plante Pituranthos scoparius.	45
24	Figure V.24: Classification de la plante Rhantherium adpressum.	46
25	Figure VI.25: huile et les morceaux de la plante Pituranthos.	48
26	Figure VI.26: Montage de l'entraînement a la vapeur d'eau.	49
27	Figure VI.27: Chromatogramme des HE de la plante Pituranthos scoparius.	51
28	Figure VI-28: Représentation des fraction de huile de la plante Pituranthos.	56
29	Figure VI.29: Pourcentage des défirent fraction de HE de la plante Pituranthos.	57
30	Figure VI.30: Chromatogramme des H.E de la plante Rhantherium adpressum.	59
31	Figure VI.31: représentation des fraction de HE du plante Rhantherium adpressum	63

32	spectres de masse de quelques composés identifiés dans l'HE de la plante Pituranthos	64
<u>Listes des Tableaux.</u>		
1	Table II.1: Caractéristiques physico-chimiques liées à la volatilité de quelques constituants odorants.	18
2	Table II.2: Composants HE d'après formule moléculaire, point d'ébullition et solubilité dans l'eau.	19
3	Table II.3: Classement et activité biologique des molécules aromatiques selon leur fonction chimique.	21
4	Table III.4: L' avantages et l'inconvénients lorsque les méthodes d'extraction.	34
5	Table IV.5: Caractéristiques principales de la CPG et SM	40
6	Table VI.6: Condition d'analyse CPG-SM des huiles essentielles.	49
7	Table VI.7: les testes chimique de la plante Pituranthos.	50
8	Table VI.8: les résultats d'analyse de l'extrait de la plante Pituranthos par GC-MS.	52
9	Table VI.9: le pourcentage des déférences fraction de huile (publication)	56
10	Table VI.10: les résultats d'analyse de l'extrait par GC-MS da la plante Rhantherium.	60

Liste Bibliographique

liste bibliographique

- [1] M. PARIS, M. HURABIELLE.. Abrégé de Matière Médicale (Pharmacognosie). Tome 1 Masson, Paris 1981, p 1-3,5-10.
- [2]- ANTON R.,. Plantes thérapeutiques, tradition, pratique officinales, science et thérapeutique. 3^e édition, Technique documentation, Paris 1999, p 22, 30
- [3] M.E. LUCCHESI. Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles. 2005,Thèse de Université de la Reunion.
- [4] C. Bourrel. Analyse chimique, activités biologiques et antioxydantes d'extraits de plantes aromatiques sélectionnées. 1993,Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [5] Lorraine BOTTIN Déterminants de la variation moléculaire et phénotypique d'une espèce forestière en milieu insulaire : cas de Santalum austrocaledonicum en Nouvelle-Calédonie, Montpellier. 2006,Thèse
- [6] Fraenkel GS. The raison d'être of secondary plant substances. *Science*, (1959) 129, 1460-1470.
- [7] Pichersky E, Gang DR. Genetics and biochemistry of secondary metabolites in plants: an evolutionary perspective. *Trends in Plant Science*, (2000) 5 (10), 439-445.
- [8] Futuyama DJ, Keese MC. Evolution and coevolution of plants and phytophagous arthropods. In: *Herbivores: their interactions with secondary plant metabolites* (ed. G.A. Rosenthal and M.R. Berenbaum). Academic Press, San Diego (1992) . 439-475..
- [9] Jean bruneton. Pharmacognosie Phytochimie Plantes Médicinales. 3^e edition, Technique documentation Paris1999. p 5
- [10] Amélie. LHUILLIER.2007. Contribution a l'étude phytochimique de quatre plantes malgaches : agauria salicifolia hook.f ex oliver, agauria polyphylla baker (ericaceae), tambourissa trichophylla baker (monimiaceae) et embelia concinna baker (myrsinaceae). Thèse Toulouse, France.
- [11] Gurib-Fakim A. (2006) Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Molecular Aspects of Medicine* 27, 1-93.
- [12] F. Chemat , M. Abert Vian, O. Dangles, *International Journal of Essential Oil Therapeutics* (2007) 1,
- [13] Jean-François cavalli 2002. Caractérisation par CPG/IK, CPG/SMet RMNdu carbone-13 d'huiles essentielles de madagascar. Thèse Université de Corse Pascal Paoli.
- [14] L.Raul. H. OCHOA. 2005. Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combine « solvant/actif » D'origine végétale. Thèse De L'institut National Polytechnique De Toulouse.
-

Liste Bibliographie

- [15] N. Tigrine-Kordjani , B.Y. Meklati , F. Chemat , *The International Journal of Aromatherapy* (2006) 16, 141–147
- [16] Jean. Bruneton. *Pharmacognosie Phytochimie Plantes médicinales*, 2^e édition. Technique documentation, Paris 1993. p 406, 410
- [17] J. Pellecier, J.L.Roussel C. Andary. Recherche du pouvoir antifongique de quelques huiles essentielles, 1980. *Rivista Italiana Essenzo (EPPOS)*. 23,45-50.
- [18] C. Viollon. J.P. Chaumont. Antifungal properties of essential oils and their main components upon *Cryptococcus neoformans*, 1994. *Mycopathologia*. 128(3), 151-153.
- [19] J.P. Chaumont. D. Leger. Propriétés antifongique de quelques phénols et des composés chimiquement très voisins. Relation structure-activité, 1989. *Plant Med. Phyto*. 23(2), 124-126.
- [20] A. Agnihotri, S. Khatoon. M. Shanta. Pharmacognostic evaluation of an antioxidant plant- *Acorus calamus* Linn 2003. *Nat. Prod. Sci.* 9(4), 264-269.
- [21] Ziming Wang, Lan Ding, Tiechun Li, Xin Zhou, Lu Wang, Hanqi Zhang, Li Liu , Ying Li, Zhihong Liu, Hongju Wang, Hong Zeng, Hui H, 2005. *Journal of Chromatography A*, 1102 (2006) 11–17
- [22] Luicita. Lagunez Rivera. 2006. Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, France.
- [23] Morin P., Richard H. thermal degradation of linalyl acetate during steam distillation in process, 1985. 4th Weurman Flav. Res. Symp. Elsevier Science. Publ. B.V. Amsterdam., pp 563-576.
- [24] I. Amalia. Kartika. 2005, nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, France.
- [25] Jirovetz L., Buchbauer G., and Shahabi M. Comparative investigations of essential oils and their SPME headspace volatiles of *Rosa damascena* from Bulgaria and *Rosa centifolia* from Morocco using GC-FID, GC-MS and olfactometry – *JEOP*, 2002 – 5 : 111-121.
- [26] Véronique Bergougnoux. 2005. Biosynthèse et sécrétion du parfum chez *Rosa x hybrida* L. Thèse de l'Académie de Lyon. France.
- [27] J.L. Guignard. L. Cosson. M. Henry. *Abrégé de Phytochimie*, Masson, Paris 1985. p 155
- [28] E. Yayi, Joachin D. Gbenou, Léon A. Ahoussi, M. Moudachirou, Jean Claude Chalchat. *C. R. Chimie* 7 (2004) 1013–1018
- [29] Marie Elisabeth Lucchesi, Farid Chemat, and Jacqueline Smadja *Flavour And Fragrance Journal* *Flavour Fragr. J.* 2004; 19: 134–138
- [30] J. Brunechon, 1987, *Pharmacognosie*, Ecole technique de documentation, Edition. Ravoilie.
-

Liste Bibliographie

- [31] J.H. Langenheim. 1969. Amber: a botanical inquiry. *Science*. 163(872), 1157-1169.
- [32] J.M. Tedder. 1970. Basic Organic chemistry. Ed. John Wiley & Sons. New York.
- [33] A. Sivropoulou, E; Papanikolaou, C. Nikolaou, S. Kokkini, T. Lanaras and M. Arsenakis. Antimicrobial and cytotoxic activities of origanum essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1202-1205.
- [34] A. Zambonelli., A.Z. D'Aurelio., A. Severi., E. Benvenuti., L. Maggi., A. Bianchi. Chemical composition and fungicidal activity of commercial essential oils of thymus vulgaris L 2004. *J. Essent Oil Res* 16(1), 69-74.
- [35] D. Zakarya; T. Fathallah; M. Chascrette. Use of multifunctional autocorrelation method to estimate molar volumes of alkanes and oxygenated compounds. Comparison between components of autocorrelation vectors and topological indices 1993. *J. Phys. Org. Chem.*6(10), 574-582.
- [36] Paul. J. Teisseire.. *Chimie Des Substances Odorantes*. Technique documentation Lavoisier. 1991 Paris, p 14, 25-30
- [37] M. J. Népomuscène. B.sc. Chem. Eng. Caractérisation des huiles essentielles du bleuet nain, *vaccinium angustifolium aiton*. 1995. Thèse de Université du Québec à Chicoutimi
- [38] Denny E.F.K. 1991. Field distillation for herbaceous oils, Denny, Mc Kenzie Associates, Lilydale, Tasmania, Australia.
- [39] Abu-Arabi, M.K., Allawzi, M.A., Al-Zoubi, H.S., Tamimi, A., Extraction of jojoba oil by pressing and leaching, *Chemical Engineering Journal*, 2000,76 : 61-65.
- [40] Farid Benkaci-Ali, Aoumeur Baaliouamer, Brahim Y. Meklati1, and Farid Chemat. 2006. *Flavour And Fragrance Journal*.. J. 2007; 22: 148-153
- [41] M. PARIS, M. HURABIELLE.. *Abrégé de Matière Médicale (Pharmacognosie)*. Tome 1 Masson, Paris 1981, p 1-3,5-10
- [42] Matthieu Viot, Valérie Tomao, Giulio Colnagui, Franco Visinoni, Farid Chemat 2007. *Journal of Chromatography A*, xxx (2007) xxx-xxx
- [43] M. A. Ferhat, N. Tigrine-Kordjani, S. Chemat1, B. Y. Meklati1, F. Chemat, 2007. *Journal of Chromatography*. 2007, 65, 217-222
- [44] Marie E. Lucchesi, Farid Chemat, Jacqueline Smadja. 2004. *Journal of Chromatography A*, 1043 (2004) 323-327
- [45] Guido Flamini, Marianna Tebano, Pier Luigi Cioni, Lucia Ceccarini b, Andrea Simone Ricci c, Iginio Longoc. 2007. *Journal of Chromatography A*, 1143 (2007) 36-40
- [46] L.A. Jonhson. Comparison of alternative solvents for oils extractions 1983. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60,229-242.
-

Liste Bibliographique

- [47] P.J. Wan., D.R Pakarinen., R.J. Hron. Alternative hydrocarbon solvent for cottonseed extraction 1995. *J. Am.Oil Chem. Soc* 72, 653-659.
- [48] Lawrence Brian M. 2000. Essential oils: from agriculture to chemistry. *Journal of Aromatherapy.*, 10: 82-98.
- [49] Cristea D. 2003. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [50] B. Meyer-Warnod, Natural essential oils : extraction processes and applications to some major oils, *Perfumer & Flavorist. J.* 1984, 9, 93-103.
- [51] Normes AFNOR Recueil des normes françaises. Huiles essentielles. AFNOR, Paris, 1992.
- [52] *The Art of Distillation.* J. French, Richard Cotes Editions, London, 1651.
- [53] S.Kapetanovic, S. Djugumovic, R. Ramic. Isolement de l'huile essentielle de rose par distillation sèche. *Parfums, Cosmétiques et Arômes J.* 1984, 56, 77-78
- [54] E. Vagi, B. Simandi, A. Suhajda, E. Hethelyi. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum marjorana* L. Extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. *J.* 2005, 38, 51-57.
- [55] R. Zarnowski, Y. Suzuki. Expedient Soxhlet extraction of resorcinolic lipids from wheat grains *Journal of Food Composition and analysis, J.* 2004, 17, 649-663.
- [56] J.L. Luque-Garcia, M.D. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction : devices and applications Luque de Castro, *Talanta J.* 2004, 64, 571-577.
- [57] J.L. Luque-Garcia, M.D. Luque de Castro, Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment. Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography* , 2004, 1034, 237-242.
- [58] A. Michel. 2001. Métabolites secondaires d'*Ophiostoma novo-ulmi* et de *ratocystis fimbriata* sp. Platani, pathogènes de l'orme et du platane. Thèse de l'Université de Neuchâtel.
- [59] J. De Graeve, F. Berthou, M. Prost. Méthodes Chromatographiques Couplées à la spectrométrie de masse. *Prise* 1985.
- [60] Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Witier P., *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris, 1995.
- [61] Van Den Dool H., Kratz P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, *Journal of Chromatography:* 1963, 11, 463-471.
- [62] De Hoffmann E., Charette J., Stroobant V., *Spectrométrie de Masse*, 2 édition, Librairie Dunod, Paris, 1999.
- [63] McLafferty F.W., Turecek F., *Interpretation of Masse Spectra*, Fourth edition, University Science Books, Sausalito, California, 1993.
-

Liste Bibliographie

- [64] National Institute of Standards and Technology, PC Version 1.7 of The IST/EPA/NIH Mass Spectral Library, The Perkin Elmer Corporation, 1999.
- [65] McLafferty F.W., Stauffer D.B., Wiley Registry of Mass Spectral Data, 6th ed. Mass spectrometry library search system BenchTop/PBM, version 3.10d. Palisade Co., Newfield, 1994.
- [66] Adams R.P., Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, 1995.
- [67] Joulain D., Laurent R., Two Closely Related Sesquiterpenols : 1-endobourbonanol and 1,6-germacradien-5-ol, *J. Essent. Oil. Res.*, 1989, 1, 299-301.
- [68] Cuyckens F., and Claeys M. (2004). *Journal of Mass Spectrometry* 39(4), 1-15.
- [69] Colombo R., Lancas F.M., and Yariwake J.H. Determination of flavonoids in cultivated sugarcane leaves, bagasse, juice and in transgenic sugarcane by liquid chromatography-UV detection. *J. of Chro A* 2006.1103, 118-124.
- [70] Exarchou V., Fiamegos Y.C., van Beek T.A., Nanos C., and Vervoort J. yphenated chromatographic techniques for the rapid screening and identification of antioxidants in methanolic extracts of pharmaceutically used plants. 2005. *J. of Chro A*. xx, xxx.
- [71] Prasain J.K., Wang C.C., and Barnes S. Mass spectrometric methods for the determination of flavonoids in biological samples. 2004. *Free Radical Biology and Medicine* 37(9), 1324-1350.
- [72] Stobiecki M. Application of mass spectrometry for identification and structural studies of flavonoid glycosides. 2000. *Phytochemistry* 54(3), 237-256.
- [73] Ozenda, P. *Flore et Végétation du Sahara*, 1991, Ed. CNRS Paris France.
- [74] Haba, H. Thèse de magister chimie, 2002, Univ.Batna Algérie.
- [75] Quezel, F et Santa, S. *Nouvelle Fleur de l'Algérie et des Régions Désertiques Méridionales*, Vol.1-2 Ed. CNRS, Paris France.
- [76] Néger, R. *Petit Flore des Régions Arides du Maroc Occidental*, Tome 2 Ed. CNRS, Paris France.
- [77] Nait Said. Nadla.. Etude phytochimique des extraits chlorophormiques des plantes: Pituranthos chluranthos et Marrubium vulgare. 2007 Mémoire de Magister de Université EL-Hadj Lakhdar-Batna.
- [78] Victoria Hammiche, Khadra Maiza . Traditional medicine in Central Sahara: Pharmacopoeia of Tassili N'ajjer. *J. of Ethnopharmacology* 105 (2006) 358–367.
- [79] Singab, A.N. Khalifa, T. Mahran, G.H Okada. Y. Matsumaru, Y. Nishino, H. Okuyama, T. *Natural Medicines*, 1998. 52 (2), P: 191-194.
-

Liste Bibliographie

- [80] A. Abdelwahad, N. Hayder, S. Hilani, A. Mahmoud, J. Chibani, M. Hmami, L. Chekir-Gherdira and K. Ghedira. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from Tunisian *Pituranthos tourtuosud* (Coss). *Maire. Flavour Fragr. J.* 2006; 21: 129-133.
- [81] Halim, A.F. ; Saad, H. ; E.A ; Lahloub, M.F. et Ahmed, A.F. *Phytochemistry*, 1995. 40 (30), P: 927-929.
- [82] Haba, H. Benkhaled, M. G. Log, C. Lavaud, C. *Natural Product Reseqrch.* 18, 5, 2004, pp 409-413.
- [83] Verni, G ; Zamkotsian, R-M Verbin, G. ; Ghiglione, C. ; Dahia, M. et Pqrkqnyim C. Abstracts of papers American Chemical Society, 1999. 217 (1-2), P: AGFD
- [84] Vernin, G. ;Lageot, C.; Ghiglione, C.; Dahia, M. et Parkanyi, C. *Journal of Essential Oil Research*, 1999. 11 (6), P: 673-676.
- [85] P. Vérité, A. Nacer, Z. Kabouche and E. Segbuin. Composition of seeds and stems essential Oils of *Pituranthod scoparius* (Coss.& Dur). *Schinz. Flavour Frage. J.* 2004; 19: 562-564.
- [86] N. Boutaghane, A. Nacer, Z. Kabouche, and B. Ait-Kaki. COMPARATIVE antibacterial activities of the essential oils of stems and seeds of *pituranthos scoparius* from algerian septentrional sahara. *chemistry of natural compounds.* 40. 6, 2004.
- [87] K.bremer, cite dans Roland P. Roberts, 2002<< Phylogeny of *Ericamera*, *Chrysothamnus* and Related Genera (ASTERACEAE: Astereae) Based on Nuclear Riosomal DNA Sequence Data>>, Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College,.
- [88] F. Chaaib Kouri. Investigation phytochimique d'une brosse à dents africaine *Zanthoxylum zanthoxyloides* (Lam.) Zepernick et Timler (*Syn. Fagara zanthoxyloides* L.) (Rutaceae). 2004, Thèse d' Institut de Pharmacognosie et Phytochimie, Université de Lausanne,.
- [89] M. Boussaid, N. Ben Fadhel, M. Ben M'hamed.. Structure of vegetation in Northem and Central Tunisia and Protective Measures. *J. Cah. Opt. Mediter* 1998. 38, 295-302.
- [90] Bouheroum, M. Benayache, S. Benayache, F. Zaiter, L. Barrera, J. Francisco,L. Terpenoids and trynepoxide from the aerial part of *Rhantherium adpressum*. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, Vol 43, pp. 110-111(2).
-

Sommaire

Introduction générale

I- Chapitre I: Généralités sur les plantes médicinale	
I. les plantes médicinales	1
I.1. Définition	1
I.2. La histoire de la plantes médicinales	1
I.3. La mode d'obtention et la récolte	2
I.4. Nature de la dessiccation	2
I.5. Conservation des plantes médicinales	3
I.6. Propriété physiologiques	3
I.7. Aspects traditionnels	3
I.8. Les composés secondaires des plantes	4
I.9. Utilisation des plantes en médecine traditionnelle	6
I.10. Productions et Distribution des Plantes Médicinales	7
I.10.1. Production mondiale	7
I.10.2. Distribution et vente	8
II- Chapitre II: Généralités sur les huiles essentielles	
II. Les Huiles Essentielles	9
II.1. Définition et rôle écologique	9
II.1.1. Les terpènes	10
II.1.1.1. Définition des terpènes	10
II.1.1.2. Historique sur les terpènes	10
II.1.1.3. les différences classes des terpènes	11
II.1.1.3.1. Monoterpènes	11
Exemples de monoterpènes	12
a. Acycliques	12
b. Momocycliques	12
c. Bicycliques	13
II.1.1.3.2. Sesquiterpènes	13
Exemples de sesquiterpènes	13
a. Acycliques	13
b. monocycliques	13
c. bicycliques	13
II.1.1.3.3. Diterpènes	13
Exemples de Diterpènes	14
a. Chaîne ouverte	14
b. monocycliques	14
c. dicycliques	14
d. tricycliques	14
II.1.1.4. La synthèse des squelettes terpéniques	15
II.1.1.4.1. synthèse de monoterpène	15
II.1.1.4.2. Synthèse de sesquiterpène:	16

II.1.1.5. Les principales familles de métabolites secondaires chez les plantes.	16
II.2. Utilisation des huiles essentielles.	17
II.2.1. En pharmacie.	17
II.2.2. Dans l'industrie.	17
II.2.2.1. Parfumerie et cosmétologie.	17
II.2.2.2. Alimentation.	18
II.3. Propriétés Physiques et chimiques des huiles essentielles	18
II.3.1. Solubilité dans les solvants organiques	18
II.3.2. Colorants	19
II.4. Activité biologique des huiles essentielles	19
II.5. Toxicité des huiles essentielles	23
II.6. Facteurs intervenant dans la qualité des huiles essentielles	23
III. Chapitre III: Méthodes d'extraction	
III.1. Historique de l'extraction.	25
III.2. Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation	26
III.3. Méthodes d'extraction:	26
III.3.1. Par hydrodistillation	27
III.3.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	29
III.3.3. Extraction par micro-ondes	30
III.3.4. Extraction par solvants organique (soxhlet):	32
III.4. Conclusion:	33
IV. Chapitre IV: Méthodes d'analyse structurale	
IV.1. Analyse structurale par spectrométrie de masse	35
IV.1.2. Conditions d'utilisations de spectrométrie de masse.	35
IV.1.3. Les différentes techniques d'ionisation en spectrométrie de	35
IV.1.4. Le principe de la spectrométrie de masse.	36
IV.2. Analyse Par Les Couplages Conventionnels.	37
IV.2.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG).	37
IV.2.2. Le couplage chromatographie - spectrométrie de masse (CPG/SM)	37
IV.2.3. Caractéristiques principales de la CPG et SM	39
V. Chapitre V: Etude sur les Plantes	
V.1. Pituranthos scoparius	41
V.1.1. Description Botanique	41
V.1.2. Usages traditionnels de la plante Pituranthos:	41
V.1.3. Toxicité	41
V.1.4. rappel bibliographique sur l'espèce Pituranthos	42
V.1.5. Monographies simplifiées du plantes Pituranthos scoparius	43

V.1.5.1. Description:	44
V.1.5.2. Utilisation traditionnel:	44
V.1.5.3. Intérêt pastoral:	44
V.1.5.4. Classification de la plante Pituranthos	45
V.2. Rhantherium adpressum	45
V.2.1. Description Botanique	45
V.2.2. Classification de la plante Rhantherium	46
VI. Chapitre VI: Evaluation de mode d'extraction utilisé.	
VI.1.Plante Pituranthos scoparius:	48
VI.1.1. La collecte de la plante Pituranthos scoparius:	48
VI.1.2.Extraction de la plante Pituranthos scoparius.	48
VI.1.3. Conditions d'analyse CPG/SM des huiles essentielles.	49
VI.1.4.Calcul de rendement:	49
VI.1.5. Les tests chimiques sur la plante étudiée:	50
VI.1.6. Résultats et discussion.	56
VI.1.7. Comparaisons:	58
VI.2. Plante Rhantherium adpressum.	59
VI.2.1. La collecte de la plante Rhantherium adpressum:	59
VI.2.2. Résultats et discussions:	62
Conclusion générale	70
Liste bibliographie	71