

ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DES PARTIES AERIENNES DE *FERULA VESCRETENSIS* COSS. ET DUR. DE LA LOCALITE DE SEBSEB

Karima DEHAK-OUGHLISSI ^{a,*}, Roukia HAMMOUDI ^a, Mahfoud HADJ-MAHAMMED ^a
et Yacine A. BADJAH-HADJ-AHMED ^b

^a *Laboratoire de Biogéochimie des Milieux Désertiques, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah Ouargla, BP 511, Route de Ghardaïa, Ouargla 30000, Algérie.*

^b *Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle, Faculté de Chimie, USTHB, BP 32, El Alia, Bab-Ezzouar, Alger 16111, Algérie*

* Email : k_dehak@hotmail.com

RESUME : L'huile essentielle (HE) des parties aériennes de l'espèce *Ferula vesceritensis* a fait l'objet d'analyses par chromatographie en phase gazeuse seule (GC-FID) et couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Un total de 71 composés représentant 79 % de la composition totale de cette huile ont été identifiés. Les sesquiterpènes (61.1%) constituent la fraction prépondérante de cette huile et dont 37.4 % sont oxygénés. L'aristolone, l'aristolène, le β -cadinol et l' α -cadinol constituent les quatre composés majoritaires avec des teneurs respectivement de 14.1 %, 9.6 %, 5.1 % et 4.8 %.

MOTS-CLES : *Ferula vesceritensis* ; Apiaceae ; Huile essentielle ; Aristolone ; Aristolène.

ABSTRACT: Essential oil from aerial parts of *Ferula vesceritensis* (Apiaceae) was analyzed by GC-FID and GC/MS. A total of 71 compounds representing 79 % of the oil were characterized. Sesquiterpenes (61.1 %) were the predominant fraction of this oil. Among them 37.4 % are oxygenated. Aristolon, aristolen, β -cadinol and α -cadinol were the major constituents with respectively the percentages of 14.1 %, 9.6 %, 5.1 % and 4.8 %.

KEYWORDS: *Ferula vesceritensis*; Apiaceae; Essential oil; Aristolon; Aristolen.

1. Introduction

Le genre *Ferula* comporte près de 180 espèces poussant à travers le Monde, principalement dans des régions arides. Un total de 130 espèces sont communes au bassin méditerranéen et à l'Asie centrale [1]. Ces espèces sont utilisées entre autres comme tranquillisants, antispasmodiques ou bien pour soigner les troubles digestifs et les problèmes de fertilité. Elles sont aromatiques comme la majorité des Apiaceae. Leurs huiles essentielles (HE) sont responsables d'une partie de leurs activités biologiques [2-5].

Les extraits des espèces *Ferula* étudiées ont révélé qu'ils renfermaient des métabolites secondaires biologiquement actifs regroupant spécifiquement les dérivés sesquiterpéniques de types daucanes et sesquiterpènes coumariniques [6, 7].

L'espèce *F. vesceritensis* appelée localement en arabe 'El Kalkha' est endémique à la partie orientale de l'Atlas Saharien et du Sahara septentrional. Elle est utilisée dans la région de Ghardaia, notamment pour soigner la stérilité chez l'Homme et le cheptel ainsi que pour soigner les angines, les maux de tête et les troubles digestifs [8].

Les études phytochimiques qui se sont portées sur les extraits aux solvants des parties aériennes de cette espèce poussant dans la région de Ghardaia se sont soldées par l'identification de plusieurs

sesquiterpènes daucanes et sesquiterpènes coumariniques dont certains ont présenté des activités biologiques intéressantes notamment comme modulateurs de la MDR (Résistance à des Drogues Multiples) phénomène à l'origine de l'échec des traitements chimiothérapeutiques et comme cytotoxiques [6, 9, 10].

Les HE de cette espèce n'ont été que peu étudiées malgré l'intérêt biologique que présentent généralement les huiles des espèces de ce genre. La première étude consacrée à la composition chimique de l'huile essentielle de *Ferula vesceritensis* récoltée dans la région de Biskra a été menée par Zellagui et al. Le stade de développement au cours duquel la plante a été cueillie n'a pas été mentionné. Cette étude a révélé le 5,9-tétradécadiyne (24.72%), le germacrène D (24.51%), le farnésène (8.57%) et l' α -bisabolène (8.57%) comme étant les composés majoritaires de cette huile. Elle a montré une importante activité antibactérienne sur *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumonia* [11].

Une deuxième étude de l'HE des feuilles de la même espèce récoltée en début de sa floraison de la région de Ghardaia a montré une composition chimique différente de celle de l'étude de Zellagui et al [11]. Le viridiflorol (13.4%), le δ -cadinène (10.1%) et le farnésol (8.1 %) sont les composés prédominants dans cette huile. Cette dernière a montré une activité antioxydante modérée avec les deux tests en utilisant le DPPH (2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) et le TBARS (thiobarbituric acid reactive species) [12].

En vue de compléter le travail déjà entrepris sur cette espèce, nous avons entamé une identification des constituants de l'HE des parties aériennes de cette plante provenant de la localité de Sebseb (Wilaya de Ghardaia).

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériel végétal

Les parties aériennes de *Ferula vesceritensis* ont été récoltées en fin de période de floraison, dans la localité de Sebseb en mai 2005. L'espèce a été identifiée au moment de la récolte par Mr Ouled Belkheir du département des sciences agronomiques de l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

2.2. Extraction des huiles essentielles

Les parties aériennes (400 g) encore fraîches coupées en petits morceaux ont servi à l'extraction par hydrodistillation pendant 3 heures. L'extraction a été répétée trois fois. Le rendement de l'huile essentielle déduit pour la matière sèche était de 0.10 %. L'huile essentielle obtenue est conservée à l'abri de la lumière à une température de 4°C.

2.3. Analyse de l'huile essentielle par GC/FID et par GC/MS

L'huile essentielle a été analysée sur un chromatographe HP 6890 équipé d'un détecteur FID et couplé à un spectromètre de masse Hewlet Packard série 5973 MSD (mode d'ionisation électronique EI, 70 eV, HP, Palo Alto, CA). Ce CG est muni d'un injecteur diviseur et de deux colonnes capillaires apolaires identiques (HP-5MS silica, 5% phénylméthylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm ; épaisseur du film : 0,25 μ m). La programmation de la température pour les deux détecteurs consiste en une élévation de la température de 60°C (après 2 min.) jusqu'à 280 °C, à raison de 3 °C/min, puis un palier à 280 °C de 5 min. L'injection s'est faite par mode split avec un rapport de division de 1/10. La quantité d'HE injectée est de 1 μ l. Les conditions opératoires sont pour :

GC/FID :

- Température de l'injecteur 250 °C.
- Température du détecteur 320 °C.
- Gaz vecteur : N₂ avec un débit de 1 mL/min.

GC/MS :

- Température de l'injecteur 250 °C.
- Température du détecteur 280 °C.
- Gaz vecteur : He (débit de 1 mL/min).
- Température de la ligne de transfert : 295 °C.
- Tension d'ionisation : 70 eV
- Gamme de masse : 50-600 uma.

L'identification des constituants volatils de l'huile a été réalisée par comparaison des indices de rétention calculés selon l'équation de Van Den Dool et Kratz (par rapport à la série homologue des *n*-alcanes (C₇-C₃₀)) à ceux de la littérature [13-17] d'une part, et d'autre part, grâce au dépouillement des spectres de masse obtenus et leur comparaison aux spectres de référence donnés dans les bases de données Nist 2005, Wiley 275.L, CNRS.L et dans la littérature [13]. Les teneurs relatives des composés identifiés sont déduites directement du chromatogramme GC-FID.

3. Résultats et discussion

L'huile essentielle obtenue avec un rendement de 0.10 % est d'une couleur jaune-verdâtre. Son odeur est très forte et persistante. Le tableau I donne les résultats quantitatifs et qualitatifs de l'analyse de l'huile, où les composés identifiés sont donnés selon leur ordre d'élution de la colonne HP5-MS (Figure 1).

Un total de 70 composés représentant 79 % de la composition totale de l'huile essentielle sont identifiés parmi au moins 90 composés. Les sesquiterpènes constituent la fraction prépondérante de cette huile ce qui a été également le cas de celle des feuilles caractérisée par Ben Chabane et al [12]. En effet, dans notre cas ces composés possèdent une teneur de 61.1%, laquelle est partagée entre les sesquiterpènes oxygénés (37.4 %) et les hydrocarbonés (23.7%). Les constituants majoritaires identifiés sont principalement l'aristolone (14.1%) et l'aristolène (9.6 %). Ces deux composés ont été signalés par Ben Chabane et al. dans leur étude, cependant leurs pourcentages n'étaient que de 1% et 6.1% respectivement. Les composés prédominants dans l'huile des feuilles en début de floraison étaient plutôt le viridiflorol (13.4 %), le δ -cadinène (10.1 %) et le farnésol (8.1 %) [12]. Notons que ces composés n'ont pas été mentionnés parmi les constituants de l'huile de feuilles de *Ferula vesceritensis* provenant de la région de Biskra caractérisée par Zellagui et al. [11].

L'aristolène et notamment l'aristolone sont assez rares dans les HE des espèces du genre *Ferula*. L'aristolone n'a été identifiée que dans l'HE des sommités fleuries de *Ferula communis* obtenue par extraction en phase supercritique (SFE) avec une teneur de 4 % [3]. L'aristolène a quant à lui été rapportée parmi les principaux constituants de l'HE des sommités fleuries de *F. communis* poussant en Italie, alors que l'HE de ses feuilles poussant en Corse contient majoritairement du myrcène (53%) à côté de l'aristolène (8.5%). L'HE des pédoncules de la même espèce est caractérisée par une prédominance de l'aristolène (55-57%) [18]. Une autre étude comparative des huiles essentielles des deux espèces toxique et non toxique de *F. communis* récoltées en Italie, a montré que l'aristolène (47.1%) était le composé majoritaire de l'huile de l'espèce toxique à côté du farnésol (21.3%) alors que l'alloedycaryol (53.7%) prédomine dans l'huile de l'autre espèce [19]. D'autre part, il a été identifié dans l'HE des racines de *F. glausca* (native d'Italie) avec une teneur de 9.7% [3].

D'autres sesquiterpènes communs dans le genre *Ferula* comme le α -cadinol et le Γ -cadinol ont été identifiés dans l'huile de *F. vesceritensis*. Ils possèdent des teneurs voisines qui sont respectivement de (4.8 %) et (5.1 %), alors que le β -gurjunène, le α -muurolène, le δ -cadinène et le spathulénol sont également présents mais avec des teneurs moins importantes.

Concernant les monoterpènes, la composition de cette huile est semblable à celles de très rares *Ferula*, notamment *Ferula communis* et *Ferula latisecta*, qui ne contiennent qu'une infime fraction en monoterpènes [20]. Notons que ces composés représentent habituellement plus de 30% de la composition totale des huiles essentielles de la majorité des espèces *Ferula* [21-23].

Les autres composés constituant l'huile essentielle de *F.vesceritensis*, sont pour la plupart, des dérivés terpéniques tels que le fenchyl acétate (2.9 %) et le bornyl acétate (1.0 %) ainsi que des hydrocarbures non terpéniques diversement fonctionnalisés, notamment des esters et des acides comme les acides pentadécanoïque et hexadécanoïque ainsi que des alcanes et des oléfines.

Le 9-Octadécénamide (1.6%) est l'unique composé azoté décelé dans cette huile essentielle. Cette dernière ne contient aucun composé soufré comme c'est le cas de quelques espèces *Ferula* comme *Ferula assafoetida* qui renferme exceptionnellement, une teneur très importante en E-1-propényl sec-butyldisulfide (40%) [24] et *Ferula fukanensis* dont le composé majoritaire est le sec-butyl-(E)-1-propényl disulfide (40.0 %) [3].

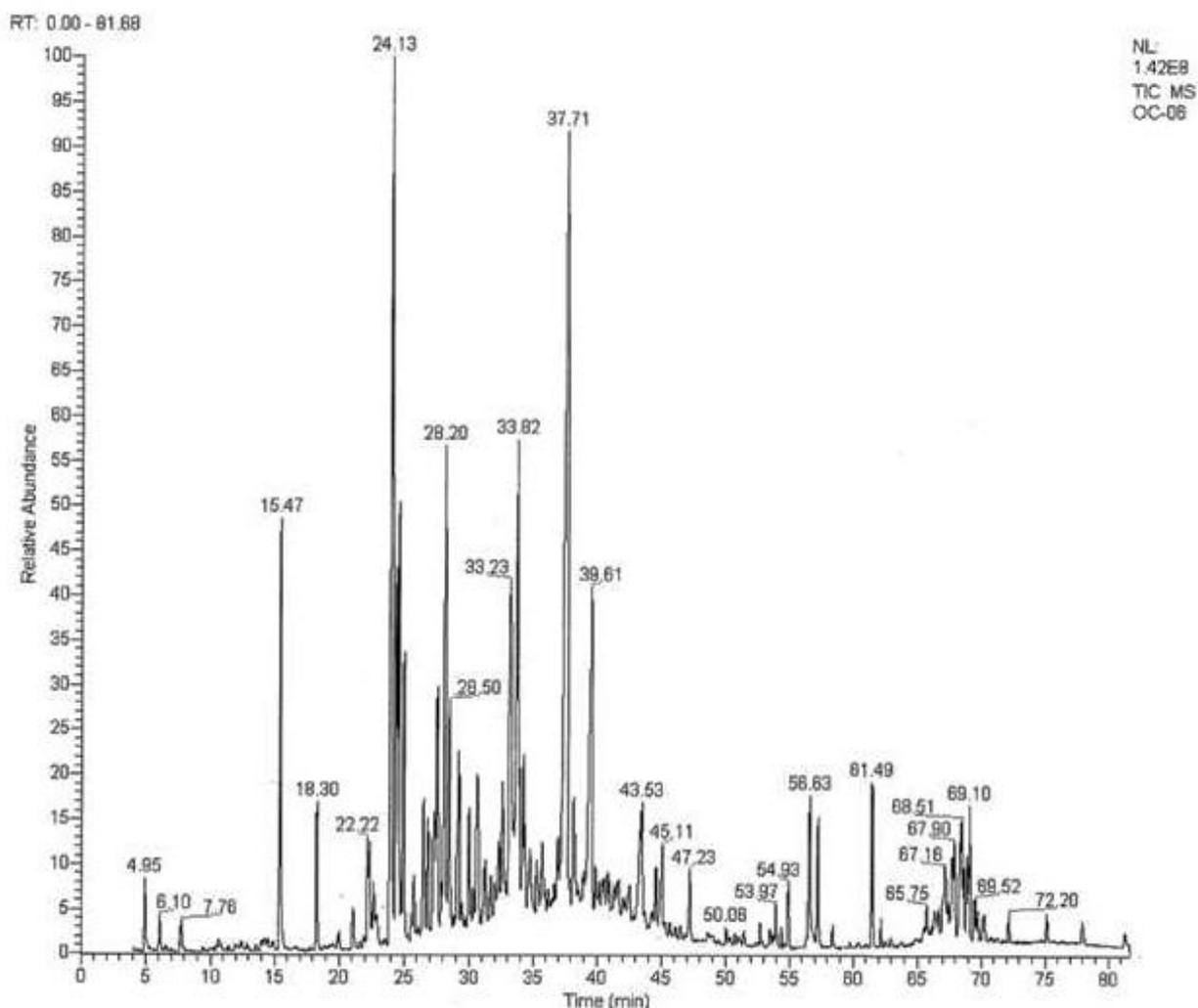


Figure 1 : Chromatogramme (TIC) de l'huile essentielle des parties aériennes de *Ferula vesceritensis*

Tableau 1 : Composition chimique de l'huile essentielle des parties aériennes de *Ferula vescretensis* de la localité de Sebseb

N°	IR	Composés	%	N°	IR	Composés	%
1	926	α -Pinène	0.6	41	1553	9-méthoxycalaménène	0.9
2	969	β -Pinène	0.4	42	1569	Spathulénol	1.1
3	986	p-Myrcène	Tr	43	1571	Caryophyllène oxyde	0.9
4	1000	α -Phéllandrène	Tr	44	1585	Aromadandrène oxyde	0.6
5	1018	p-Cymène	Tr	45	1596	Isoaromadandrène époxyde	1.5
6	1022	Limonène	0.3	46	1604	Viridiflorol	0.8
7	1067	δ -Hexylvalerolactone	Tr	47	1612	1,2,3,5,6,7,8,8a-Octahydro-6-(1-hydroxyprop-2-èn-2-yl)-4,8a-diméthyl-naphthalèn-2-ol	0.5
8	1083	(trans)-Carvéol	Tr	48	1619	Cubénol	0.3
9	1089	α -Pinène oxyde	Tr	49	1636	T-Cadinol	5.1
10	1096	Linalol	Tr	50	1651	α-Cadinol	4.8
11	1099	Neral	0.1	51	1654	1,2,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-6-(1-hydroxyprop-2-èn-2-yl)-4,8a-diméthyl-naphthalèn-2-ol	0.8
12	1102	Isoamylisovalerate	0.1	51	1666	Cadalène	0.6
13	1104	n-Amylisovalerate	Tr	52	1756	Aristolone	14.1
14	1114	(trans) -p-Mentha-2,8-dièno	Tr	53	1770	7-Hexadécyn-1-ol	1.2
15	1118	α -Campholenal	Tr	54	1805	E-11-Hexadecenal	1.7
16	1132	(trans)-Pinocarvéol	0.1	55	1808	(Cis-Z)- α -Bisabolène époxyde	2.9
17	1141	Géranial	0.1	56	1832	Spiro-10-(tricyclo).....	0.2
18	1152	6,6-Diméthyl-2-méthylènebicyclo [3.1.1]heptan-3-one	0.1	57	1844	Acide pentadécanoïque	0.2
19	1169	Terpinèn-4-ol	Tr	58	1892	Chaipin B	0.5
20	1180	Thymol	0.1	59	1900	Deoxysericealactone	tr
21	1185	α -Terpinéol	0.1	60	1970	Acide hexadécanoïque	1.0
22	1190	Isocamphéol	0.1	61	1987	Ethyl hexadécanoate	0.1
23	120	Verbénone	0.1	62	2013	6,7,8,8a-Tetrahydro-6-(1-hydroxyprop-2-èn-2-yl)-4,8a-	0.1

	0					diméthyl-naphthalèn-2(1H,3H,5H)-one	
24	121 2	Fenchyl acétate	2.9	63	2036	Ledène oxyde (II)	0.9
25	127 6	Bornyl acétate	1.0	64	2136	Acide oléique	0.1
26	134 0	α -Cubébène	0.4	65	1250	Acide hexadécadiénoïque	0.1
27	136 0	Nérolidol acétate	0.2	66	2351	9-Octadecenamamide	1.6
28	136 6	Copaène	0.9	67	2489	Dotriacontane	0.1
29	137 7	γ -muurolène	1.5	68	2530	Diisooctylphthalate	1.2
30	138 3	β -Elémène	0.5	69	2755	Dinonyl phtalate	2.0
31	139 8	β -Guaiène	0.2	70	2886	Nonacosane	0.2
32	141 1	Aristolène	9.6	Hydrocarbures monoterpéniques Monoterpènes oxygénés Hydrocarbures sesquiterpéniques Sesquiterpènes oxygénés Autres Total des composés identifiés			1.3
33	142 3	β -Gurjunène	2.7				0.9
34	143 2	Dehydro aromadandrène	2.1				23.7
35	144 6	trans-Géranylacétone	0.2				37.4
36	146 8	γ -Muurolène	0.7				15.7
37	147 6	Eudesma-4(14),11-diène	0.1				79.0
38	149 3	α -Muurolène	2.7				
39	150 8	γ -Cadinène	0.5				
40	151 6	δ -Cadinène	1.2				
tr: < 0.1%; IR Cal. : Indice de Kovats (colonne apolaire : HP5-MS)							

4. Conclusion

L'étude menée sur l'huile essentielle des parties aériennes de *Ferula vesceritensis* de la localité de Sebseb a permis d'une part d'identifier la majorité de ses constituants volatils, dont les deux principaux sont l'aristolone et l'aristolène. D'autre part, celle-ci a été comparée à deux huiles issues de la même espèce mais la première provenant d'un biotope différent, la deuxième est récoltée dans un stade de végétation différent. Nous avons constaté une nette différence de composition entre l'huile essentielle caractérisée dans ce travail et la première. La différence notée entre notre huile et la deuxième concerne notamment les composés majoritaires ainsi que les teneurs en d'autres composés communs.

Ces constatations confirment d'avantage que la composition des huiles essentielles dépend de l'organe de la plante étudiée, de son âge, de son stade de développement lors de sa récolte ainsi que l'altitude et la composition du sol.

Des études portant sur des échantillons récoltés à des stades différents et des organes différents permettraient d'établir la corrélation entre la composition et le stade de développement de la plante ainsi que de l'organe considéré.

Références

- [1] Pimenov M.G., Leonov M.V.; *Turk. J. Bot.*, **28**, 139-145, (2004).
- [2] Ghisalberti E.L.; *Phytochemistry*, **37**, 597-623, (1994).
- [3] Sahebkar A., Iranshahi M.; *Asian Biomedicine*, **4** (6), 835-847, (2010).
- [4] Esmail Nazari Z., Iranshahi M.; *Phytother. Res.*, **25**, 315–323, (2011).
- [5] Poli F., Appendino G., Sachetti G., Ballero M., Maggiano N., Ranalett F.O.; *Phytother. Res.*, **19**, 152-157, (2005).
- [6] Oughlissi-Dehak, K., Lawton P., Michalet S., Bayet C., Darbour N., Hadj-Mahammed, M., Badjah-Hadj-Ahmed Y.A., Dijoux –Franca, M.-G., Guillet, D.; *Phytochemistry*, **89**, 1933-1938, (2008).
- [7] Ahmed A.A., Hegazy M-E F., Zellagui A., Rhouati S., Mohamed T.A., Sayed A.A., Abdella M.A., Ohta S., Hirata T., *Phytochemistry*, **68**, 680-686, (2007).
- [8] Ozenda P., Flore et végétation du Sahara ; In : CNRS (Ed.), Paris (1991).
- [9] Lahouel M., Zini R., Zellagui A., Rhouati S., Carrupt P.A., Morin, D.; *Biochem. and Biophys. Res. Commun.*; **355**, 252-255, (2007).
- [10] Gamal-Eldeen A. M. et Hegazy M.E.F.; *Natural Product Research*, **24** (3), 246–257, (2010).
- [11] Zellagui A., Gherraf N., Rhouati S.; *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, **2** (31), (2012)
- [12] Benchabane O., Hazzit M., Baaliouamer A., Mouhouche F.; *Essential Oil Bearing Plants*, **15** (5), 774 –781, (2012).
- [13] Adams R. P.; *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography /Mass Spectrometry*, 4th ed. Allured Publ. Corp., Carol Stream, (2007).
- [14] Ferrari B., Tomi F., Casanova J.; *Flav. Fragr. J.*, **20**, 180–185, (2005).
- [15] Sahebkar A. et Iranshahi M., *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **14** (5), 504 – 531, (2011)
- [16] Javidnia K., Miri R., Kamalinejad, M., Edraki N.; *Flav. Fragr. J.*, **20**, 605-606, (2005).
- [17] Khajeh M., Yamini Y., Bahramifar N., *Food Chemistry*, **91**, 639–644, (2005).
- [18] Rubiolo P., Matteodo M., Riccio G., Ballero M., Christen P., Fleury-Souverain S., Veuthey J.L., Bicchi C.; *J. Agric. Food Chem.*, **54**: 7556-7563, (2006).
- [19] Maggi F., Cecchini C., Cresci A., Coman M.M., Tirillini B., Sagratini G., Papa F., *Fitoterapia*, **80**: 68-72, (2009).
- [20] Manolakou S. L., Tzakou O., Yannitsaros A., *Rec. Nat. Prod.*, **7**(1), 54-58, (2013).
- [21] Filippini M.H., Tomi F., Casanova J.; *Flav. Fragr. J.*, **04**, 084-087, (2000).
- [22] Ghasemi Y., Faridi P., Mehregan I., Mohagheghzadeh A.; *Chemistry of Natural Compounds*. **41**(3), 312-314, (2005).
- [23] Eftekhar F., Yousefzadi M., Borhani K.; *Fitoterapia*, **75**, 758–759, (2004).
- [24] Dehghan G., Solaimanian R., Shahverdi A.R., Amin G., Abdollahi M., Shafiee A.; *Flav. Fragr. J.*, **22**, 224–227, (2007).