

N° d'ordre : 38/20/2-M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE
(U.S.T.H.B) ALGER

Faculté de chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : **Chimie**

Spécialité : chimie organique appliquée

Par : **Mr MOHAMMEDI HICHEM**

Sujet :

ETUDE DES EXTRAITS VOLATILS DE QUELQUES
PLANTES MEDICINALES ALGERIENNES : *Daucus
carota L., Ruta montana L. et Rosa canina L.*

Soutenu publiquement, le 01/07/2012, devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Mr Baaliouamer A. | Professeur (à l'USTHB) | Président |
| Mme Mecherara-Idjeri S | Maître de conférences/A (à l'USTHB) | Directrice du mémoire. |
| Mme Hassani A. | Professeur (ENS, Kouba) | Examinatrice |
| Mr Idouhar M. | Maître de conférences/A (à l'USTHB) | Examinateur |

DEDICACES

A mes parents que Dieu les protège

A mon frère Farid

A mes sœurs Samira et Nadjet

A mon neveu Amir

A mes chers professeurs F. Abdellatif
et F. Bouanani et A. Hassani.

A Mr: S. Bouzid

A toute ma famille et à tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des molécules bioactives et valorisation de la biomasse à l'Ecole Normale Supérieure de KOUBA, au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-chimique (CRAPC) et au laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB).

Je tiens tout particulièrement à remercier Madame Samira Mecherara de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir guidé tout au long de ce travail. Je lui suis par ailleurs reconnaissant pour la liberté qu'elle m'a accordée dans les orientations de mes recherches et pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait le Professeur A. Baaliouameur, directeur du laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle (Faculté de Chimie) de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur Aicha Hassani de m'avoir accueilli dans son laboratoire au sein de son équipe. Je suis également reconnaissant à Mme Fahima Abdelatif pour sa grande disponibilité, son dévouement incomparable et pour ses encouragements.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du centre de recherche Scientifique et Technique en Analyse physico-chimique (CRAPC) de m'avoir aidé à faire toutes mes analyses en CPG et CPG-SM.

Que Madame le professeur A.Hassani (Ecole Normale Supérieure), et Monsieur M. Idouhar Maître de conférences (USTHB) trouvent ici mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je serais très heureux de bénéficier de leurs recommandations.

Je ne saurais oublier de témoigner de ma reconnaissance à Madame B.Berka et Madame F.Bouanani pour leur aide et leurs conseils éclairés tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes enseignants, qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

ABREVIATIONS UTILISEES

AFNOR : Association Française de Normalisation.

BHA: Buthylhydroxyanisole.

BHT : Buthylhydroxytoluene.

CLHP : Chromatographie Liquide à Haute Pression.

CL/MS : chromatographie en phase liquide couplée à la Spectrométrie de Masse.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.

CPG-MS : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse.

d_{20}^{20} : Densité relative.

DF1 : Fleurs de *Daucus carota* L. de la région de Bouira.

DF2 : Fleurs de *Daucus carota* L. de la région de Blida.

DF3 : Fleurs de *Daucus carota* L. de la région d'Oran.

DF4 : Fleurs de *Daucus carota* L. de la région d'Alger.

DFT1 : Feuilles + tiges de *Daucus carota* L.

DP_{AP}1 : La partie aérienne de *Daucus carota* L. après floraison.

DP_{AV}1 : La partie aérienne de *Daucus carota* L. avant floraison.

DP_P1 : La partie aérienne de *Daucus carota* L. en pleine floraison.

DPPH : 2,2 - diphenyl - 1 - picrylhydrazyl.

EVE : extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

HD : Hydrodistillation.

HE : Huile Essentielle.

I_A : Indice d'acide.

I_E : Indice d'ester.

I_P : Indice de rétention sur colonne polaire BP-20.

I_R : Indice de rétention sur colonne apolaire RTX1.

n_D^{20} : Indice de réfraction à 20°C.

Réf : Référence.

RF1 : Fleurs de *Ruta montana* L. de la région d'Alger.

RFT1 : Feuilles+ tiges de *Ruta montana* L. de la région d'Alger.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

RP_F1 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région d'Alger fraîche.

RP_F2 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région de Bouira.

RP_F3 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région de Boumerdes.

RP_F4 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région de Tipaza.

RP_F5 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région de Tizi ouzou.

RP_S1 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région d'Alger (séchée 1 mois).

RP_S1 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région d'Alger (séchée 3 mois).

RP_S1 : La partie aérienne de *Ruta montana* L. de la région d'Alger (séchée 6 mois).

α_D^{20} : Pouvoir rotatoire à 20°C.

Liste des tableaux

Tableau 1 : rendement en HE de *D.carota*.

Tableau 2 : Indices physico-chimiques des HE de *D. carota*.

Tableau 3 : Indices de rétention et composition chimique pour l'HE de *D. carota* L.

Tableau 4 : Composition chimique de l'huile essentielle des fleurs, (feuilles + tiges) et de la partie aérienne de *D. carota* de Bouira.

Tableau 5 : Composition chimique des HE de *D. carota* de différentes régions du pays.

Tableau 6 : Composition chimique des huiles essentielles de *D.carota* de Bouira récoltée avant, pendant et après floraison.

Tableau 7 : Composition chimique des HE de *D.carota* obtenues avec deux modes d'extraction.

Tableau 8 : Comparaison de nos HE avec ceux de la littérature.

Tableau 9 : rendements en HE de *R. montana*.

Tableau 10 : Indices physico-chimiques des HE de *R. montana*.

Tableau 11 : Indices de rétention et composition chimique de l'huile essentielle de *Ruta montana* L. d'Alger.

Tableau 12 : Composition chimique de l'huile essentielle des fleurs, feuilles + tiges et de la partie aérienne.

Tableau 13 : Composition chimique des HE de *R.montana* de différentes régions du pays.

Tableau 14 : Composition chimique des huiles essentielles de *R. montana* d'Alger fraîche et sèche.

Tableau 15 : Quelques composés majoritaires des huiles essentielles de *Ruta montana* L. reportés dans la littérature.

Tableau 16 : L'activité antioxydante de l'HE de *R.montana* d'Alger.

Tableau 17 : L'activité antioxydantes de l'HE de *D.carota* de Bouira.

Tableau 18 : Les concentrations inhibitrices IC50.

Liste des figures

Figure 1 : *Daucus carota* L.

Figure 2 : *Ruta montana* L.

Figure 3 : *Rosa canina* L.

Figure 4 : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

Figure 5 : Mécanisme de réaction de l'antioxydant AH et le radical R.

Figure 6 : Appareil de distillation (Clévenger modifié)

Figure 7 : Variation du rendement en HE de *Daucus carota* L. en fonction de la région.

Figure 8 : Variation du rendement en fonction de l'organe de *Daucus carota* L.

Figure 9 : Variation du rendement en HE en fonction de la maturité de *Daucus carota*.

Figure 10 : rendement en HE en fonction de la période de la récolte.

Figure 11 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne fraîche de *D. carota* L. de Bouira.

Figure 12 : Chromatogramme de l'HE des fleurs (DF1) de *D. carota* L. de Bouira.

Figure 13 : Chromatogramme de l'HE des feuilles + tiges (DFT1) de *D. carota* L. de Bouira.

Figure 14 : Histogramme des familles chimique des HE des fleurs (DF1), (feuilles + tiges) (DFT1) et la partie aérienne (DP1) de *D. carota* L. de Bouira.

Figure 15 : Histogramme des principaux constituants des HE des fleurs (DF1 feuilles + tiges (DFT1) et toute la partie aérienne (DP1).

Figure 16 : Chromatogramme de l'HE des fleurs de *D. carota* L. d'Oran (DF3).

Figure 17 : Chromatogramme de l'HE des fleurs de *D. carota* L. de Blida (DF2) .

Figure 18 : Histogramme des principaux constituants des HE de *D. carota* L. de différentes régions du pays.

Figure 19 : Chromatogramme de l'HE de *D. carota* L. récoltée de Bouira avant la floraison (DP_{AV1}).

Figure 20 : Chromatogramme de l'HE de *D. carota* L. récoltée de Bouira après la floraison (DP_{AP1}).

Figure 21 : Histogramme des principaux constituants des huiles essentielles de *D. carota* L. récoltée avant, pendant et après floraison.

Figure 22 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entrainement à la vapeur d'eau.

Figure 23 : Histogramme des principaux constituants des HE de *D.carota* L. obtenus avec deux différents modes d'extraction.

Figure 24 : Variation du rendement en fonction de la région.

Figure 25 : Variation du rendement en fonction de l'organe.

Figure 26 : Variation du rendement en fonction du séchage.

Figure 27 : Variation de la masse d'huile recueillie en fonction du temps.

Figure 28 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R. montana* d'Alger.

Figure 29 : Chromatogramme de l'HE des fleurs de *R. montana* d'Alger (RF1).

Figure 30 : Chromatogramme de l'HE des (feuilles + tiges) de *R. montana* d'Alger (RFT1).

Figure 31 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R.montana* d'Alger séchée 1 mois.

Figure 32 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R.montana* d'Alger séchée 3 mois.

Figure 33 : Histogramme des principaux composés des HE de la partie aérienne de *R. montana* d'Alger fraîche (RP_F1), séchée 1 mois (RP_S1) et séchée 3 mois (RP_S1).

Figure 34 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R. montana* de la région de Bouira (RP2).

Figure 35 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R. montana* de la région de Boumerdes (RP3).

Figure 36 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R. montana* de la région de Tipaza (RP4).

Figure 37 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne de *R. montana* de la région de Tizi ouzou (RP5).

Figure 38 : Histogramme des principaux constituants des huiles essentielles de *R. montana* de différentes régions du pays.

Figure 39 : variation d'absorbance en fonction de concentration de l'huile essentielle de *Ruta montana* L.

Figure 40 : variation d'absorbance en fonction de concentration de l'huile essentielle de *Daucus carota* L.

Figure 41 : variation d'absorbance en fonction de concentration de témoin BHA.

Figure 42 : variation d'absorbance en fonction de concentration de témoin BHT.

Figure 43 : Spectre de masse du l' α -pinène.

Figure 44 : Spectre de masse du Sabinène.

Figure 45 : Spectre de masse du Carotol.

Figure 46 : Spectre de masse du l'asarone.

Figure 47 : Spectre de masse du nonan-2-one.

Figure 48 : Spectre de masse d'undecan-2-one.

Figure 49 : Spectre de masse du nonanol acétate.

Figure 50 : Spectre de masse du decyl-2-acétate.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| I-Introduction | 1 |
| II- Généralités | |
| Chapitre I : Etude botanique | |
| I- <i>Daucus carota</i> L. | |
| I-1- Etude botanique | 3 |
| I-2- propriétés naturelles et utilisations | 5 |
| II- <i>Ruta montana</i> L. | |
| II-1- Etude botanique | 6 |
| II-2- propriétés naturelles et utilisations..... | 8 |
| III- <i>Rosa canina</i> L. | |
| III-1- Etude botanique..... | 9 |
| III-2- propriétés naturelles et utilisations | 12 |
| Chapitre II : Les huiles essentielles | |
| I- Définition..... | 14 |
| II- Localisation dans la plante..... | 14 |
| III- Procédés d'obtention des huiles essentielles..... | 15 |
| III-1- Distillation | 15 |
| a- L'hydrodistillation..... | 15 |
| b- Distillation à la vapeur d'eau | 16 |
| III-2- Expression à froid | 16 |
| III-3- Enfleurage | 16 |
| III-4- Extraction par solvant organique..... | 17 |
| III-5- Extraction au fluide supercritique..... | 17 |
| IV- Propriétés physique des huiles essentielles..... | 18 |
| V Les indices physico-chimiques des huiles essentielles | |
| V-1- Densité relative à 20°C..... | 18 |
| V-2- Indice de réfraction à 20°C..... | 18 |
| V-3- Pouvoir rotatoire..... | 19 |
| V-4- Indice d'acide..... | 19 |
| V-5- Indice d'ester..... | 19 |
| VI- Composition chimique des extraits volatils..... | 20 |
| VII- Utilisation des huiles essentielles..... | 21 |

Chapitre III : Les méthodes d'analyses des mélanges naturels

| | |
|--|-----------|
| I- Introduction..... | 21 |
| II- méthodes d'analyses | |
| II-1- La chromatographie en phase gazeuse (CPG)..... | 22 |
| II-2- Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPG/SM)... | 23 |
| II-3- Analyse par RMN du carbone-13..... | 23 |
| Chapitre IV : Mesure de l'activité antioxydante..... | 25 |

III – Partie expérimentale

| | |
|---|----|
| I- Échantillonnage | |
| I-1- <i>Daucus carota</i> L..... | 28 |
| I-2- <i>Ruta montana</i> L..... | 28 |
| I-3- <i>Rosa canina</i> L..... | 28 |
| II- Méthode d'extraction | |
| II-1- Mode opératoire..... | 28 |
| III- Les indices physico-chimiques des HE | |
| III-1- Densité relative à 20°C..... | 28 |
| III-2- Indice de réfraction à 20°C..... | 29 |
| III-3- pouvoir rotatoire..... | 29 |
| III-4- Indice d'acide..... | 29 |
| III-5- Indice d'ester..... | 29 |
| IV- Analyses chromatographiques | |
| IV-1-Analyse par CPG..... | 30 |
| IV-2- Analyse par CPG-SM..... | 30 |
| IV-3 Résonance magnétique nucléaire RMN- ¹³ C..... | 31 |
| V- Activité antioxydante | |
| V-1- Préparation de la solution alcoolique de DPPH..... | 31 |
| V-2- Préparation d'une solution mère d'échantillon | |
| V-2-1. <i>Daucus carota</i> L..... | 31 |
| V-2-2. <i>Ruta montana</i> L..... | 31 |
| V-3- Protocole expérimental..... | 31 |
| V-4- Témoin positif..... | 32 |

IV- Résultats et discussion

| | |
|----------------------------|--|
| I- <i>Daucus carota</i> L. | |
|----------------------------|--|

| | |
|---|----|
| I-1- Etude bibliographique de la composition chimique des huiles essentielles de <i>Daucus carota</i> L..... | 33 |
| I-2- Etude du rendement en HE..... | 35 |
| I-2-1. Variation du rendement en fonction de la région..... | 36 |
| I-2-2. Variation du rendement en fonction de l'organe..... | 36 |
| I-2-3. Variation du rendement en fonction de la maturité de la plante..... | 37 |
| I-2-4. Variation du rendement en fonction du mois de récolte..... | 37 |
| I-2-5. Variation du rendement en fonction de la méthode d'extraction..... | 38 |
| I-3- Indices physico-chimiques..... | 39 |
| I-4- Analyse qualitatives et semi-quantitative des HE de <i>D.carota</i> L. | |
| I-4-1. Analyse par CPG, CPG-SM et RMN- ¹³ C d'un échantillon..... | 40 |
| I-4-2. Variation de la composition chimique en fonction de l'organe considéré | 43 |
| I-4-3. Variation de la composition chimique en fonction de la région de récolte..... | 48 |
| I-4-4. Variation de la composition chimique en fonction de la maturité de la plante...53 | |
| I-4-5. Variation de la composition chimique en fonction de la méthode d'extraction.57 | |
| II- <i>Ruta montana</i> L. | |
| II-1 : Etude bibliographique de la composition chimique des huiles essentielles de <i>Ruta montana</i> L..... | 64 |
| II-2. Etude du rendement en huiles essentielles..... | 65 |
| II-2-1. Variation du rendement en fonction de la région..... | 66 |
| II-2-2. Variation du rendement en fonction de l'organe..... | 66 |
| II-2-3. Variation du rendement en fonction du séchage..... | 67 |
| II-2-4. Cinétique d'extraction..... | 67 |
| II-3. Indices physico-chimiques..... | 69 |
| II-4. Analyse qualitatives et semi-quantitative des HE de <i>R.montana</i> L. | |
| II-4-1. Analyse par CPG, CPG-SM et RMN- ¹³ C d'un échantillon | 69 |
| II-4-2. Variation des compositions chimiques en fonction de l'organe considéré..... | 72 |
| II-4-3. Variation des compositions chimiques en fonction du séchage | 76 |
| II-4-4. Variation des compositions chimiques en fonction de la région de récolte..... | 81 |
| III- Pouvoir antioxydant..... | 87 |
| V-Conclusion général | 92 |
| Bibliographie | 94 |

Généralité

Introduction

L'étude des plantes et leurs constituants en vue d'une utilisation thérapeutique est un domaine de recherche connaissant un développement et un essor de plus en plus important. En effet de nombreuses maladies ne peuvent être combattues avec les moyens dont nous disposons actuellement et la découverte de nouvelles substances médicamenteuses est indispensable pour combler ces lacunes.

Les plantes médicinales sont utilisées de façon traditionnelle depuis des siècles pour traiter diverses maladies. De nombreux médicaments ont été conçus à base de plantes utilisées traditionnellement : saule (aspirine), digitale (cardiotonique), pavot (morphine). L'action de ces plantes médicinales est due à la présence de certaines molécules des métabolismes primaire et secondaire et sans doute à la synergie entre les différents composés présents dans la plante.

Afin d'exploiter au mieux cette richesse naturelle, des méthodes d'investigation rapides sont nécessaires, notamment en ce qui concerne la préparation des extraits végétaux à analyser. Il est clair que les opérations d'extraction restent souvent l'étape la plus longue et celle qui pose de nombreux problèmes.

Parmi les produits extraits à partir des plantes, on trouve les huiles essentielles qui occupent une place importante dans le secteur économique allant de l'agriculture aux industries chimiques et pharmaceutiques. Malgré l'apparition et l'utilisation croissante des composés de synthèse, ceux-ci n'ont pas pu substituer totalement les produits naturels car ces derniers restent souvent irremplaçables pour différentes raisons entre autre de coût, de quantité et de disponibilité pour les populations rurales.

La valorisation de ces produits, quel que soit leur débouché, requiert en général une étape de caractérisation qui inclut l'analyse de leur composition chimique. Ainsi, dans le cadre de la connaissance et la valorisation des produits naturels Algériens principalement d'origine végétale, nous nous sommes intéressés à l'étude des huiles essentielles de trois espèces végétales poussant spontanément sur le sol algérien : *Ruta montana* L. (la rue des montagnes), *Daucus carota* L. (la carotte sauvage) et *Rosa canina* L. (Eglantier). Le choix de ces végétaux, c'est à cause de leurs larges disponibilités, et ces utilisations dans la médecine traditionnelle algérienne.

Un large échantillonnage a été effectué pour chaque espèce afin de cerner au mieux une éventuelle variabilité chimique. Nous avons donc prélevé *Daucus carota* L à Bouira, Oran, Blida et Alger, *Ruta montana* L à Alger, Bouira, Tizi ouzou, Tipaza, et Boumerdes tandis que pour *Rosa canina* nous n'avons considéré des échantillons de deux régions Blida et Bejaia.

Dans la première partie de ce travail nous décrivons les matrices utilisées et la famille de composés ciblée par l'extraction ; les huiles essentielles. Nous passerons en revue les différentes techniques utilisées pour l'extraction, les méthodes d'analyse par Chromatographie en phase gazeuse et par couplage avec la spectrométrie de masse ainsi que le protocole appliqué pour l'étude du pouvoir antioxydant de nos échantillons.

Dans la seconde partie de ce travail, nous donnerons les résultats des rendements obtenus en fonction ; de la région, de la période de floraison, de l'organe considéré ainsi que du temps de séchage. Nous avons également déterminé les indices physico-chimiques de nos huiles essentielles.

Nous avons ensuite effectué l'analyse qualitative et semi quantitative de nos essences, par chromatographie en phase gazeuse (CPG). L'identification de la composition chimique des huiles essentielles a été réalisée grâce à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) sur une phase stationnaire apolaire.

Dans la dernière partie de ce travail, nous détaillerons l'étude de l'action antioxydante des huiles essentielles de *Ruta montana* et de *Daucus carota* par la méthode du DPPH.

Partie I

Théorique

Les produits d'origine végétale sont constitués de plusieurs familles très diverses tant au niveau structural que fonctionnel. On distingue des composés du métabolisme primaire : glucides, lipides, acides aminés. D'autres sont issus du métabolisme secondaire ; flavonoides, alcaloïdes, tanins, stéroïdes et huiles essentielles [1, 2].

Les huiles essentielles et les extraits végétaux constituent de matières premières particulièrement intéressantes pour des secteurs industriels très divers telles que la parfumerie, les cosmétiques, la pharmaceutique et l'agro-alimentaire [1].

Chapitre I : Etude botanique

I- L'espèce *Daucus carota* L. (Carotte sauvage)

L'*Apiaceae* est l'une des plus grandes familles de l'angiosperme, comportant 300 genres et entre 2500 et 3000 espèces [3]. Les caractéristiques du fruit sont souvent déterminantes pour identifier les genres, ainsi que les espèces proches. Fleurs et fruits sont fréquemment présents simultanément sur la plante [4].

I-1 Etude botanique :

Parmi les genres d'*Apiaceae*, *Daucus* a ces dernières années fait l'objet d'un grand intérêt. Celui-ci est constitué par onze espèces. *Daucus carota* L. est l'un d'entre eux, et il est divisé en trois sous-espèces: *carota*, *maximus* et *maritimus* [5-7].

Daucus carota est une plante annuelle ou bisannuelle qui peut atteindre jusqu'à 80 cm de haut. Les feuilles sont plumeuses, à rameaux étalés et poilue. La tige est robuste et est généralement cannelée. Les fleurs sont blanches et de petites tailles. Elles sont regroupées en ombelles composées qui sont caractéristiques de la famille. La fleur centrale, relativement plus grande, est rouge pourpre. La racine fine et blanche, est pivotante [8-11].

L'espèce *Daucus carota* L pousse spontanément dans les régions méditerranéennes ; d'Europe, d'Asie et d'Afrique [12,13]. On la retrouve aussi en Amérique du Nord, en Sibérie et Nord et Est de l'Inde [8,9].

En Algérie elle existe au bord des routes, coteaux, prairies sablonneuses et rocailleuses, rivages et montagnes. Son nom vernaculaire arabe est «sennayria», et le nom berbère «asfarnaïa» [11].



Figure I : *Daucus carota* L.

Classification botanique :

La classification systématique de *Daucus carota* L. est décrite ci-dessous [11,13] :

| | |
|---------------|----------------------------------|
| Règne | Plante |
| Embranchement | Spermatophytes |
| Division | Plantes à fleurs |
| Classe | Dicotylédones |
| Sous – classe | Rosidae |
| Ordre | Apiales |
| Famille | Apiaceae (famille de la carotte) |
| Sous famille | Apioideae |
| Genre | <i>Daucus</i> L. |
| Espèce | <i>Daucus carota</i> L. |

I-2- propriétés naturelles et utilisations :

Daucus carota L. est une plante aromatique utilisée depuis longtemps dans la médecine traditionnelle. Elle était notamment bien connue chez les Grecs et des Romains qui l'utilisaient déjà comme remède [3]. Ses huiles sont connues pour avoir des effets antifongique et antibactérien [9,14].

Elle est également employée comme épices. Ses composés les plus caractéristiques sont des coumarines et des esters sesquiterpéniques [5,12]. elle contient aussi un taux appréciable en Vitamine A et β -carotène connus pour leur effet antioxydant [6,7,15,16].

Jabran et coll. [5] rapportent dans une étude que *Daucus carota* L est largement utilisée dans la médecine populaire tunisienne, pour ses propriétés carminatives, apéritive, emménagogue et diurétique. Par ailleurs, cette espèce a la réputation d'être anti-diarrhéique et a été utilisée contre de différentes infections cutanées ainsi que contre les coliques néphrétiques.

Toutes les parties de la plante peuvent être employées pour différents maux. Ainsi Les racines sont utilisées contre les rhumes, la toux et la bronchite [3,17], et elles sont connues pour être diurétique et ophtalmiques. Elles sont utilisées en cataplasme pour certains cancers de la peau. Elles servent comme stimulant local pour les ulcères indolents. Râpée ou en purée, elles sont utilisées comme traitement pour les hématomes, surtout chez les enfants [9].

Les graines sont utilisées comme stimulants. Elles sont utiles contre les maladies rénales, les douleurs utérines et les troubles d'estomac [3,9]. Les graines de carottes, qui auraient un effet anti-fertilité et anti-stéroïdogénique, sont consommées par certaines tribus

indiennes pour contrôler leur taux de natalité. Elles sont également utilisées pour le traitement de l'enflure et les tumeurs [9].

Le fruit a été utilisé dans la médecine traditionnelle chinoise pour le traitement des maladies rénales chroniques et de la vessie en raison de ses activités antibactériens, antifongiques, et cytotoxiques [18].

L'huile essentielle de *Daucus carota* L est employée couramment comme ingrédient dans beaucoup de recettes alimentaires. C'est également un composant important dans l'industrie cosmétique et pharmaceutiques notamment grâce à ses propriétés de conservation [14,17,19,20]. Le carotol, le daucol et le β -caryophyllène en sont ses produits dominants [20].

II- L'espèce *Ruta montana* L. (Rue des montagnes, Rue sauvage)

Le genre *Ruta* appartient à la famille des *Rutaceae*. C'est en général des plantes herbacées à feuilles alternes, fétides, simples, ponctuées de glandes translucides et à inflorescences terminales. Le fruit est une capsule, baie ou drupe, souvent très glanduleuse et aromatique [4,11].

II-1 Etude botanique :

Ruta montana L est une plante médicinale de la famille des *Rutacées* qui pousse dans le bassin méditerranéen, notamment en Afrique du Nord.

Plante de 20 à 40 cm jusqu'à 70 cm, glabre, glanduleuse dans le haut, avec des feuilles glauques et oblongues dans leur pourtour, finement découpées en segments linéaires obtus. Les fleurs sont jaunes et petites de 5 – 6 mm bractées et sépales lancéolées en alène, longuement acuminés; pétales spatulées et ondulées, grappe fructifère, dense, à pédicelles plus courts que la capsule qui est petite et globuleuse. La floraison débute généralement au mois de mars et dure jusqu'à juin (Figure 2) [4,8,11,21].

En Algérie elle pousse dans les zones montagneuses de l'intérieur jusque sur l'Atlas saharien (Bouira, Boumerdes, Tizi ouzou...).

Son nom vernaculaire arabe est: «fidjela el djebli», « sadhab », « hchichet el-dwa », et le nom berbère : «aourmi», « Issin » et « Zent » [11,21].



Figure II : *Ruta montana* L.

Classification botanique :

La classification systématique de cette espèce (*Ruta montana* L.) est décrite ci-dessous[11,13] :

| | |
|---------------|------------------------|
| Règne | Plante |
| Embranchement | Spermatophytes |
| Division | Plantes à fleurs |
| Classe | Dicotylédones |
| Sous - classe | Rosidae |
| Ordre | Sapindales |
| Famille | Rutaceae |
| Genre | <i>Ruta</i> L. |
| Espèce | <i>Ruta montana</i> L. |

II-2- propriétés naturelles et utilisations :

L'espèce *Ruta montana* est connue depuis l'Antiquité pour ses propriétés médicinales. Hippocrate l'avait déjà mentionné comme remède contre le venin du serpent. Elle était utilisée contre toutes les maladies de l'articulation. Sa sève servait à purifier les yeux. Daoud El-antaki, a donné un compte rendu détaillé de la drogue dans le traitement des maladies de la peau [21].

Actuellement, *R.montana* a de multiples applications en médecine traditionnelle. C'est un abortif puissant, et de par son principe actif, elle soigne la jaunisse (en vertu de la théorie des signatures). Son action photo sensibilisante lui vaut d'être employée comme remède contre le vitiligo [22].

La racine, en décoction, est employée contre les maux d'estomac, les affections de l'appareil respiratoire et les maladies du foie [21,23].

La plante séchée et pulvérisée est associée au laurier, à l'armoise blanche, à la lavande, au thym et à la menthe pouliot pour faire une décoction contre les coliques, et la plante fraîche est utilisée comme répulsif d'insectes [21,23].

Les feuilles sont irritantes et vésicantes, propriétés dues à l'huile essentielle et en particulier à la méthylnonylcétone qui est un rubéfiant [23]. Les feuilles bouillies dans l'huile d'olive sont utilisées contre les douleurs des rhumatismes et les enflures. Les branches fleuries auraient des vertus emménagogues et spasmodiques [21].

L'infusion de la partie aérienne est utilisée par voie orale ou en application externe dans les affections respiratoires, la goutte, l'œdème, la paralysie et les céphalées (cataplasme sur la tête). L'administration orale de l'infusion de la plante entière est préconisée pour, les rhumes, les douleurs abdominales, les parasites intestinaux et les morsures de scorpion [21].

En Algérie, cette plante est largement utilisée soit dans un but culinaire soit thérapeutique. En effet, la macération de la plante dans l'eau donne une solution, appelée «eau fidjel» et est utilisée dans diverses préparations alimentaires comme un aromatique [21,24].

En médecine populaire, elle est utilisée contre l'hystérie, les vers, ou encore les coliques. Elle est également utilisée comme un antiseptique, stimulant, emménagogue, et abortif pour son effet anti-fécondité. Néanmoins, cette plante a des effets toxiques dus à la présence de xanthotoxine. Elle est bienfaisante à faibles doses, mais toxique à des concentrations élevées [24].

III- L'espèce *Rosa canina* L. (Églantier, Rosier des chiens)

Les plantes les plus communes de la famille des *rosacées* appartiennent au genre *Rosa* avec plus de 100 espèces. De nombreuses espèces de ce genre sont médicinales avec une teneur élevée en composés biologiquement actifs (caroténoïdes, vitamines C, vitamine E) [21,25-27].

Le genre *Rosa* est largement répandu en Afrique du nord, Europe, Asie, Moyen-Orient Amérique du Nord et Océanie [28-30].

III-1 Etude botanique :

Rosa canina L. est une espèce extrêmement polymorphe [11,21]; en Afrique du Nord elle compte cinq sous-espèces, dont 30 variétés et 10 formes différentes. Quatre sous-espèces sont mentionnées en Tunisie, en Algérie et au Maroc [21].

Rosa canina L., connu sous le nom d'églantier, est un arbuste épineux (1-3 m de haut). Généralement verdâtre et à rameaux robustes, dressés munis d'aiguillons forts, crochus ou arqués, dilatés à la base. Les feuilles sont imparipennées, à 5-7 folioles plus ou moins grandes, ovales ou elliptiques, glabres, à dents simples, double ou composées et glanduleuses. Les Fleurs ou églantines sont parfumées, blanches ou roses [8,11,21,31], plus ou moins grandes, solitaires ou réunies. Les fruits gros, presque toujours lisses sont rouges à maturité [8,21,28] (figures 3). La floraison débute généralement à la fin avril jusqu'à la fin de juin.

Son nom vernaculaire arabe : «ward el-Nesri» ou bien «ward el-barri », et le nom berbère : « tyaâthert» [21,31].



Figure III : *Rosa canina* L.

Classification botanique :

La taxonomie de *Rosa canina* L. reste difficile pour un certain nombre de raisons biologiques. La taxonomie actuelle des églantiers (*Rosa canina* L.) est basée sur un modèle synthétique qui permet l'identification des espèces par un ensemble de caractères combinés et mis en corrélation [26, 32].

La classification systématique de cette espèce (*Rosa canina* L.) est décrite ci-dessous [11,13] :

| | |
|---------------|------------------|
| Règne | Plante |
| Embranchement | Spermatophytes |
| Division | Plantes à fleurs |
| Classe | Dicotylédones |
| Sous – classe | Rosidae |
| Ordre | Rosales |
| Famille | Rosacées |
| Genre | Rosa L. |
| Espèce | Rosa canina L. |

III-2- propriétés naturelles et utilisations :

Rosa canina L.(Églantier) est une source appréciable en vitamine C. Elle est également tonique (par ses vitamines) ; anti-inflammatoire (par sa fraction lipidique) ; laxatif (sucres de fruit) ; astringent (par ses tanins) ; anti-oxydantes et anti-radicalaire (par sa teneur en Vitamine C et son extrait phénolique) [21].

En Tunisie, *Rosa canina* L. connue sous le nom (Nesri) est utilisée pour la production d'eau aromatique appelée (eau Nesri). Cette eau est généralement obtenue par hydrodistillation des fleurs. Elle est hautement appréciée et consommée pour prévenir les maladies cardiovasculaires. Elle est également utilisée comme agent aromatisant des boissons, ainsi que dans la production de confiture [29,31].

Les fruits sont riches en minéraux, vitamines, sucres, composés phénoliques, caroténoïdes, tocophérols, tanins et acides aminés [29,30]. Ils possèdent des activités thérapeutiques contre les inflammatoires comme l'arthrite, les rumathismes, la goutte et la

sciaticque et peut être utilisé pour des maladies avec fièvre, pour les rhumes et la grippe, pour la prévention de l'inflammation de la muqueuse gastrique et l'ulcère gastrique, pour des calculs biliaires ainsi que comme laxatif. Elle est également utilisée contre les maladies infectieuses, la carence en vitamine C, la fatigue générale, la crampe d'estomac, les diarrhées, le diabète, les affections pulmonaires, troubles intestinaux et les cheveux cassants [21,28,31,33].

Chapitre II : Les huiles essentielles

I- Définition

L'association française de normalisation (AFNOR) définit une huile essentielle comme un mélange de composés lipophiles, volatils et souvent liquides et odorants, synthétisés et stockés dans certains tissus végétaux spécialisés. Elle est extraite de la plante grâce à des procédés physiques, tels l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau ou par expression à froid dans le cas des agrumes [34]. Mais cette définition est très restrictive et n'est pas toujours acceptée, car elle exclut d'une part les produits odorants d'origine animale et d'autre part les essences obtenues par d'autres procédés d'extraction. Il nous semble donc utile de définir les termes les plus couramment utilisés dans ce domaine [35].

Les huiles essentielles sont solubles dans tous les solvants organiques, dans l'huiles, et très peu solubles dans l'eau, et de densité inférieure à celle de l'eau et sont constituées au maximum de 300 molécules différentes [36,37].

Il convient de mentionner que la conservation des essences exige un isolement à l'abri de l'air, de la lumière et de la chaleur, afin d'éviter la production de tout artéfact, par le biais des réactions d'oxydation et de polymérisation [38-42].

II- Localisation dans la plante

Les huiles essentielles se rencontrent dans tout le règne végétal, cependant elles sont particulièrement abondantes chez certaines familles : conifères, myrtacées, ombellifères, labiacées, graminées, rutacées [1,38,43-45]. Tous les organes peuvent en renfermer ; dans les sommités fleuries de la lavande, dans les racines du vétiver, les rhizomes du gingembre, les fruits du vanillier et l'anis, les feuilles de la citronnelle et l'eucalyptus, les écorces du cannellier, le bois du camphrier et les graines de la muscade [46].

Dans les organes de la plante, les essences peuvent être localisées dans des cellules sécrétrices isolées (cas des lauracées et magnoliacées), mais on les trouve le plus souvent dans des organes sécréteurs spécialement différenciés et variables suivant les familles botaniques. On peut citer par exemple les poils sécréteurs externes des labiacées, les poches sécrétrices schizolysigènes des Rutacées ou bien les canaux sécréteurs des Ombellifères et conifères. Les canaux sécréteurs peuvent être externes comme dans bon nombre de labiacées ou bien internes comme c'est le cas pour les différents *Eucalyptus* (myrtacées).

III- Procédés d'obtention des huiles essentielles

Plusieurs techniques d'extraction des huiles essentielles et des principes aromatiques végétaux sont à ce jour mises en œuvre, elles sont orientées par le matériel végétal, la sensibilité considérable de certaines plantes et l'usage des huiles essentielles [38,47-54].

En effet le mode technologique d'exploitation du matériel végétal peut avoir une influence importante sur la composition finale de l'essence. Chaque mode d'extraction marque de son empreinte cette composition chimique finale. De plus la localisation histologique des composés aromatique dans le végétal peut orienter le choix du mode d'obtention de ces huiles. Les méthodes d'extraction sont adaptées aux propriétés les plus importantes des huiles essentielles : leur volatilité dans l'air et dans la vapeur d'eau et leur solubilité dans les solvants organiques.

III-1-Distillation

Découverte au X^{ème} siècle par le grand médecin arabe Abû Ali Ibn Sina, connu en occident sous le nom d'Avicenne, elle est aujourd'hui la méthode d'extraction des huiles essentielle la plus utilisée et la plus répandue.

Ce procédé est basé sur le fait que la plupart des composés odorants volatils (en particulier les huiles essentielles) contenus dans le végétal sont susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Ils ne sont donc ni retenus, ni solubilisés dans l'eau. Il en existe deux types :

a- L'hydrodistillation :

Ce procédé correspond à une distillation hétérogène, et consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition, généralement à pression atmosphérique. La chaleur permet l'éclatement des poches sécrétrices et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau un mélange azéotropique. La vapeur d'eau produite entraîne les huiles essentielles avec elle, puis elle se condense dans un serpentin à l'extrémité duquel le distillat est recueilli dans un récipient. Ce distillat se décante en deux parties, l'huile essentielle se trouvant généralement dans la partie supérieure et la partie inférieure étant constituée par de l'eau [55].

b- Distillation à la vapeur d'eau :

La technique la plus courante est la distillation à la vapeur d'eau. Les parties de la plante à distiller sont placées dans une cuve n'est pas en contact avec l'eau mais traversée par de la vapeur d'eau. L'huile essentielle du végétal est emportée avec la vapeur d'eau et forme un liquide que l'on fait ensuite refroidir. L'huile essentielle étant de densité plus faible que l'eau, elle surnage. Il est alors possible de la récupérer en la séparant de ce que l'on appelle

l'hydrolat. Cette technique d'extraction de l'huile garantit une excellente qualité du produit et préserve toutes ses vertus.

Notons toutefois que de nouvelles techniques éliminant les inconvénients dû à l'hydrodistillation (artefact, dégradation, temps trop long...) sont apparues il s'agit entre autres de « superheated water extraction » [56], l'hydrodistillation assistée par micro-onde (MWHD) [56-58] ou encore la distillation assistée par induction directe [59].

III-2- Expression à froid

Cette technique ne s'applique que pour les fruits à peau épaisse et cireuse comme les agrumes. Les écorces contiennent les essences dans de petites poches. Mais leur fragilité et leur sensibilité à la température, à l'oxygène, aux agents chimiques et aux acides demandent une expression, c'est-à-dire une pression effectuée à la main ou à l'aide d'une presse hydraulique. L'huile obtenue est généralement trouble en raison de l'eau en suspension qu'elle contient. Elle doit alors être purifiée, soit par distillation, soit par filtration. Ce dernier procédé nécessite de laisser d'abord reposer la solution de façon à faciliter la séparation de l'eau puis l'essence est décantée à l'abri de l'air [60].

III-3- Enfleurage :

Cette technique est réservée aux végétaux fragiles comme les roses, les fleurs de jasmin ou de violette. Elle consiste à disposer le matériel végétal sur des châssis de verre sertis de bois, enduits de graisse concrète selon les espèces, les fleurs sont renouvelées tous les trois, cinq ou sept jours durant soixante jours. Les graisses parfumées sont alors traitées à l'alcool dans des batteuses afin d'obtenir des pommades. Ces dernières peuvent être soit utilisées telles quelles pour les cosmétique, soit épuisées par l'alcool pour la parfumerie. Le principe repose sur une solubilité des arômes plus grande dans l'huile que dans le végétal (composé essentiellement d'eau). Il y a donc un transfert naturel des huiles essentielles de la plante à la graisse.

III-4- Extraction par solvant organique :

Le matériel végétal est mis en contact avec un solvant à chaud ou à froid (on opère le plus souvent à température ambiante). Le produit obtenu après évaporation du solvant est appelé « concrète ». Ce terme résulte de la tendance du produit à se solidifier en raison de la présence de matière grasse entraînée par le solvant. Le traitement à froid de la concrète par l'alcool absolu permet ensuite de séparer les matières grasses et obtenir après évaporation de l'alcool, la phase dite « absolue » des huiles essentielles [61]. Actuellement, l'extraction assistée par ultrasons est une technique de choix pour les solvants de faibles points d'ébullition [62,63]. De nombreux travaux d'extraction assistées par ultrasons sont décrits, pour des cas récents, comme l'extraction de la fraction volatile du miel [64], l'extraction des feuilles d'*Ilex paraguariensis* [65] ou encore l'extraction des parties aériennes de *Salvia*

officinalis L. et *Salvia glutinosa* L. [66]. L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée d'extraction, d'augmenter le rendement en extrait et de permettre l'extraction des molécules thermosensibles. Cependant l'emploi restrictif de l'extraction par solvant organique se justifie par son coût, les problèmes de sécurité et de toxicité, ainsi que la réglementation liée à la protection de l'environnement.

III-5- Extraction au fluide supercritique :

L'extraction par gaz liquéfié ou par fluide à l'état supercritique met en œuvre généralement le dioxyde de carbone [67-71]. D'autres travaux de recherche montrent l'utilisation de l'eau dans son état supercritique [72]. Cette technique utilise une propriété singulière du gaz carbonique lorsqu'il atteint un état supercritique. En effet, à une température donnée (autour de 30°C) et à une pression donnée (90 bars) le CO₂ est dans un état intermédiaire entre le gazeux et le liquide. Dans cet état, il présente la particularité de pouvoir dissoudre de nombreux composés sans risquer de laisser de traces de produits indésirables comme les solvants.

Cette technique a d'abord été utilisée en brasserie pour obtenir les extraits de houblon. Elle semblait a priori intéressante d'une part pour augmenter le rendement dans le cas de plantes peu riches en huiles essentielles et d'autre part le dioxyde de carbone s'évapore complètement ne laissant aucune trace toxique dans l'huile essentielle [73]. Les produits obtenus par cette méthode donnent des produits de bonnes caractéristiques organoleptiques. Le frein au développement de cette technologie est le coût élevé des appareillages lié à l'application de pressions de plusieurs centaines de bars.

IV- Propriétés physique des huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont généralement liquides à la température ambiante. D'odeur aromatique, leur densité est le plus souvent inférieure à celle de l'eau et est comprise entre (0.75-0.99).

Les essences naturelles des plantes sont volatiles et entraînaibles par la vapeur d'eau. Elles sont solubles dans la plupart des solvants organiques et les huiles fixes.

Les huiles essentielles ne changent pas d'odeur et ont tendance à se polymériser, leur conservation est limitée, et leur point d'ébullition se situe entre 60°C et 240°C. Leur exposition à la lumière et à la chaleur conduit à la perte de leurs propriétés. Elles sont incolores à jaune pâle à quelque exception telle que l'huile essentielle de la camomille romaine dont la couleur est bleue claire [74].

V- Les indices physico-chimiques des huiles essentielles:

Les indices physico-chimiques déterminés ont été calculés selon les normes AFNOR [34].

V-1 - Densité relative à 20°C :

La densité relative à 20°C d'une huile essentielle est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile essentielle à 20°C à la masse d'un égal volume d'eau distillée à 20°C. Elle est donnée par la relation N°1 suivante :

$$d_{20}^{20} = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \quad (1)$$

M_0 : masse du pycnomètre vide.

M_1 : masse du pycnomètre avec l'eau distillée, M_2 : masse du pycnomètre avec l'huile essentielle.

V-2-Indice de réfraction à 20°C :

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante .

L'indice de réfraction à la température de référence est donné par la formule N°2 :

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0,0004(t' - t) \quad (2)$$

n_D^t : indice de réfraction à la température de référence (20°C).

$n_D^{t'}$: indice de réfraction à la température ambiante.

t : température (20°C)

V-3-Pouvoir rotatoire :

Le pouvoir rotatoire d'une huile essentielle est l'angle exprimé en milli radians et /ou degré d'angle dont tourne le plan de polarisation d'une radiation lumineuse de longueur d'onde $\lambda=(589,3\pm 0,3)\text{nm}$, correspondant à la raie D du sodium, lorsque celle-ci traverse une épaisseur de 100 mm d'huile essentielle dans des conditions déterminées de température. Le pouvoir rotatoire α_D^{20} est obtenu en utilisant la formule N°3 :

$$\alpha_D^{20} = \frac{\alpha}{I.C} \quad (3)$$

α : Valeur lue sur l'appareil en millidegré.

I : Epaisseur du film en dm.

C : Concentration de l'essence (g/100ml).

V-4-Indice d'acide :

L'indice d'acide I_A est le nombre en milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres dans un gramme d'huile essentielle. L'indice d'acide a été obtenu en utilisant la formule N°4 :

$$I_A = \frac{5,61}{m} V \quad (4)$$

V : le volume en millilitre de la solution de KOH.

m : la masse en gramme de la prise d'essai.

V-5-Indice d'ester :

L'indice d'ester I_E est le nombre en milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libérés par l'hydrolyse des esters contenus dans un gramme d'huile essentielle. L'indice d'ester a été obtenu en utilisant la formule N°5 :

$$I_E = \frac{28,05}{m} (V_0 - V_1) - I_A \quad (5)$$

V_0 : le volume, en millilitre de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour l'essai à blanc.

V_1 : le volume, en millilitre de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour la détermination. m : la masse, en gramme, de la prise d'essai.

I_A : la valeur de l'indice d'acide déterminé selon les normes AFNOR.

VI- Composition chimique des extraits volatils :

Au sein d'une huile essentielle, on trouve les molécules les plus diverses. Aussi il est difficile d'établir une classification basée uniquement sur une fonction chimique, d'autant plus que les essences en renferment un très grand nombre, en proportions variables.

Ces molécules sont généralement des hydrocarbures terpéniques : monoterpènes (C_{10}), sesquiterpènes (C_{15}), rarement des diterpènes (C_{20}) ou triterpènes (C_{30}), tous formés à partir d'un multiple pair ou impair d'unités isopréniques (C_5). elles ont toutes la même origine biogénique : l'isopentényl pyrophosphate de structure hémiterpénique qui est le précurseur commun de ces molécules [1].

Les mono et sesquiterpènes peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques. Ils sont formés dans cet ordre chronologique dans les végétaux et fonctionnalisés selon leurs degrés d'oxydation par des groupes hydroxydes, époxydes, aldéhydes ou carbonyles. Les huiles essentielles renferment également des composés odorants de type « phénylpropanoïde », qui empruntent une voie biosynthétique, dite de l'acide shikimique conduisant essentiellement à la synthèse de la lignine [1].

Outre les dérivés terpéniques et les dérivés du phénylpropane, il existe naturellement d'autres composés en faibles proportions qui peuvent être pris en considération dans la constitution de certaines huiles essentielles tels que : les acides gras, les cétones de faibles poids moléculaires, les coumarines volatiles et autres.

Une huile essentielle est très fluctuante dans sa composition, car peuvent intervenir un grand nombre de paramètres, d'ordre naturel ayant une origine intrinsèque (génétique, localisation, maturité...) ou extrinsèque (sol, climat.....) et d'ordre technologique, c'est-à-dire liés au mode d'exploitation du matériel végétal.

La composition d'une huile essentielle varie au sein d'un même genre, mais aussi dans une même espèce. On parle alors de races chimiques ou chémotypes.

VII- Utilisation des huiles essentielles:

Les extraits aromatiques ont été utilisés depuis l'antiquité. Les anciens Egyptiens les ont utilisés pour chasser les mauvais esprits, fabriquer des parfums ou encore conserver les corps des pharaons après leur mort.

Leur utilisation a connu un grand développement chez les musulmans en particuliers dans le domaine pharmaceutique. En effet Abû Ali Ibn Sina les a utilisés pour guérir certaines maladies en médecine traditionnelle (phytothérapie). Actuellement les huiles essentielles trouvent leur utilisation dans différents secteurs tels que les industries pharmaceutiques et cosmétiques en raison de leurs propriétés thérapeutiques et aromatiques [75] et en industries agroalimentaires où elles sont utilisées comme agents naturels de conservation grâce à la présence dans leurs compositions de produits ayant des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes [76].

Chapitre III : Les méthodes d'analyses des mélanges naturels

I- Introduction

Les avancées technologiques de ces dernières décennies permettent de disposer aujourd'hui d'un vaste panel de techniques analytiques, chacune d'elles ayant sa spécificité et son domaine d'application. Cependant, l'identification et la quantification des constituants d'un mélange naturel demeurent toujours des opérations délicates qui nécessitent souvent l'utilisation de plusieurs techniques complémentaires [77].

Les techniques de séparation et l'analyse de grande efficacité et de haute résolution des mélanges complexes ont été mis au point telles que : la CPG, CLHP, CPG-SM, CL/MS, CG/FTIR et la RMN [78-81].

Parmi ces méthodes d'analyse répertoriées, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Nous avons également utilisé la RMN du ^{13}C afin de confirmer quelques attributions.

II- méthodes d'analyses:

II-1- La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie phase gaz (CPG) est la technique usuelle dans l'analyse des huiles essentielles, son principe consiste à séparer les composés volatils de mélanges très complexes et permet une analyse quantitative et qualitative des résultats à partir d'un volume d'injection réduit [82].

En chromatographie phase gaz, l'échantillon est injecté et vaporisé au sommet de la colonne. L'élution est assurée par un flux de gaz inerte qui sert de phase mobile. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un ordinateur, lorsqu'un constituant de l'échantillon le traverse, un pic apparaît sur le chromatogramme [83]. La CPG reste l'une des techniques d'analyse séparative des plus efficaces pour des composés volatils, surtout depuis la mise sur le marché des colonnes capillaires, elle ne peut en général conduire, à elle seule, à leur identification.

Cependant, cette méthode est intéressante par ses caractéristiques qui :

- Permettent une grande adaptabilité par un grand choix, de phases stationnaires, de températures et de débit de phase mobile (azote, argon, hélium, hydrogène).

- Permettent l'emploi de méthodes physiques de détection très sensibles.
- Offrent des possibilités d'automatisation assurant l'analyse de très nombreux échantillons.
- Lorsqu'on utilise le couplage avec un spectromètre de masse, permettent une élucidation commode des structures des composés analysés.

L'identification des constituants d'un mélange à partir du seul chromatogramme n'est réalisable que dans le cas où ces derniers seraient parfaitement connus et où en fait, le profil chromatographique est comparé à un profil standard. En effet, les temps de rétention propres à chaque composé dépendent fortement des conditions opératoires (nature de la phase stationnaire, programmation de la température, vieillissement de la colonne, etc.) et ne constituent pas, malgré l'utilisation de deux colonnes de polarités différentes, une base suffisante pour une identification certaine.

La grandeur expérimentale primaire de la chromatographie est le temps de rétention t_r . C'est le temps qui s'écoule entre l'injection du soluté et l'apparition du sommet du pic supposé symétrique [84]. Ces temps de rétention sont utilisés pour obtenir une grandeur relative : L'indice de rétention. Celui-ci est calculé à partir d'une gamme étalon d'alcane ou d'esters linéaires par interpolation logarithmique à température constante (indices de Kováts, I_K) ou par interpolation linéaire en programmation de température (I_R). Ils sont plus reproductibles et plus fiables que les temps de rétention [85].

De nombreux auteurs ont essayé de mettre au point une méthode de calcul des indices de rétention des constituants de mélanges complexes analysés en programmation de température [86-88]. Le système donnant le plus de satisfaction et utilisé actuellement, est celui mis au point par Van den Dool et Kratz [89,90].

L'indice de rétention est donné par la relation de Van den Dool et Kratz:

$$I_R = 100 Z + 100 n \frac{t_{R(s)} - t_{Rz}}{t_{R(z+n)} - t_{Rz}} \quad (6)$$

$t_{R(s)}$: temps de rétention du soluté(s) étudié.

$t_{R(z)}$: temps de rétention de l'alcane à (z) atomes de carbone qui précède (s).

$t_{R(z+n)}$: temps de rétention de l'alcane à (z + n) atomes de carbone qui suit (s).

n : différence du nombre d'atomes de carbone entre les 2 alcanes (généralement n=1)

Divers couplages de la CPG avec des techniques spectroscopiques ont été développées dans le but de rendre plus fiables l'identification des composés [91].

II-2- Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPG-SM)

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse permet d'effectuer simultanément la séparation et l'analyse des différents constituants d'un mélange complexe. Cette méthode, très sensible, permet d'identifier la plupart des composés organiques malgré une gamme de concentration étendue. La CPG permet d'individualiser la plupart des composés et la SM les détecte même à l'état de traces [91].

Le développement important de la spectrométrie de masse dans l'identification des constituants des arômes et des huiles essentielles a été possible grâce au couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse, il devenait possible d'obtenir un spectre de masse interprétable pour une quantité de substance qui va du microgramme au nanogramme, ainsi grâce à cette innovation importante, la spectrométrie de masse est devenue la technique la plus sensible pour obtenir des données importantes sur la structure d'un composé organique inconnu [85,89,90,92-94].

Parmi les modes d'ionisation les plus utilisés dans l'analyse des mélanges complexes, nous citons l'ionisation chimique négative (ICN), l'ionisation chimique positive (ICP) et l'ionisation en impact électronique (IE).

Les composés du mélange complexe séparés dans la colonne chromatographique passent dans la chambre d'ionisation où un flux d'électrons de forte énergie (70 eV) les bombarde. Cette énergie provoque l'ionisation et la fragmentation des différentes molécules. Les ions positifs ainsi créés sont dirigés ensuite vers l'analyseur (magnétique ou quadripolaire), le courant ionique obtenu est converti en courant électronique qui est amplifié pour donner le spectre de masse.

II-3- Analyse des HE par RMN du carbone-13

Cette méthode est basée sur l'identification des constituants à partir du spectre RMN du carbone 13 des mélanges, sans séparation préalable.

Dans le domaine des huiles essentielles, les premiers travaux précurseurs sont ceux de Formàcek et Kubeczka [95,96]. Toutefois, cette technique d'analyse était plutôt utilisée comme méthode de confirmation que comme méthode propre d'identification. Partant de ce constat, l'équipe « Chimie et Biomasse » de l'Université de Corse a mis au point et développé, une méthode d'analyse des mélanges complexes naturels basée sur la RMN du carbone-13, efficace, fiable et complémentaire des techniques conventionnelles [97,98].

L'identification des constituants d'un mélange par RMN-¹³C est réalisée par comparaison des déplacements chimiques du mélange avec ceux des composés de référence

contenus dans une ou plusieurs bibliothèques de spectres. Il est donc indispensable de pouvoir tout d'abord individualiser le maximum de signaux avant de les attribuer à une molécule. Pour cela, les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres doivent être optimisées et standardisées de façon à permettre une bonne reproductibilité des résultats obtenus. Ces conditions permettent la limitation des variations des déplacements chimiques des carbones, d'un composé donné dans le mélange, par rapport à ceux du composé pur [98,99].

Chapitre IV : Mesure du pouvoir antioxydant

La diversité de la nature et la complexité des composés phytochimiques des extraits de plantes imposent l'élaboration de plusieurs méthodes pour évaluer l'activité antioxydante et pour estimer l'efficacité de ces substances. La majorité de ces méthodes sont basées sur la coloration ou la décoloration d'un réactif dans le milieu réactionnel.

Ces méthodes sont généralement appliquées soit dans l'analyse de l'alimentation et le système biologique pour évaluer la peroxydation de lipide ainsi que la mesure du degré d'inhibition d'oxydation, soit dans l'analyse des effets antioxydants des extraits végétaux ou de produits pharmaceutiques [100,101].

La valeur intéressante du pouvoir antioxydant de l'huile essentielle de *R. montana* permettrait peut être de l'introduire dans des formulations thérapeutiques et remplacerai ainsi le BHA ou le BHT qui sont des antioxydants de synthèse et actuellement suspectés d'avoir des effets nocifs sur la santé [102].

Le test DPPH [100].

Le DPPH est un radical libre stable, avec une absorption maximale de 515 à 518 nm. La structure de DPPH est indiquée dans la figure 4 ci-dessous:

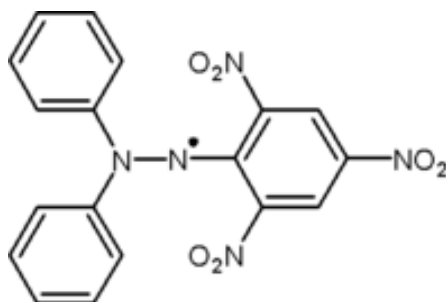


Figure 4 : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

La méthode est basée sur la dégradation du radical DPPH[•]. Un antioxydant aura la capacité de donner un électron singulet au radical synthétique DPPH[•] de coloration violette pour le stabiliser en DPPH de coloration jaune-verte. La mesure de la décroissance de coloration violette au cours du temps permet de déterminer l'IC₅₀, temps au bout duquel 50%

de coloration est perdue. Généralement interprétée sur la base de la quantité d'un antioxydant nécessaire pour faire diminuer de 50% la quantité initiale de DPPH (IC₅₀). Le résultat est dépendant de la concentration en DPPH initiale. En ajoutant une référence connue, on pourrait standardiser la méthode, en ramenant par exemple les résultats à un équivalent Trolox (une molécule de référence, analogue structural hydrosoluble de la vitamine E).

Cette méthode est généralement utilisée pour étudier et mesurer la capacité antioxydante totale des extraits végétaux et alimentaires.

Le mécanisme de réaction est illustré dans le diagramme en figure 5 où AH est l'antioxydant et R[•] est le radical libre:

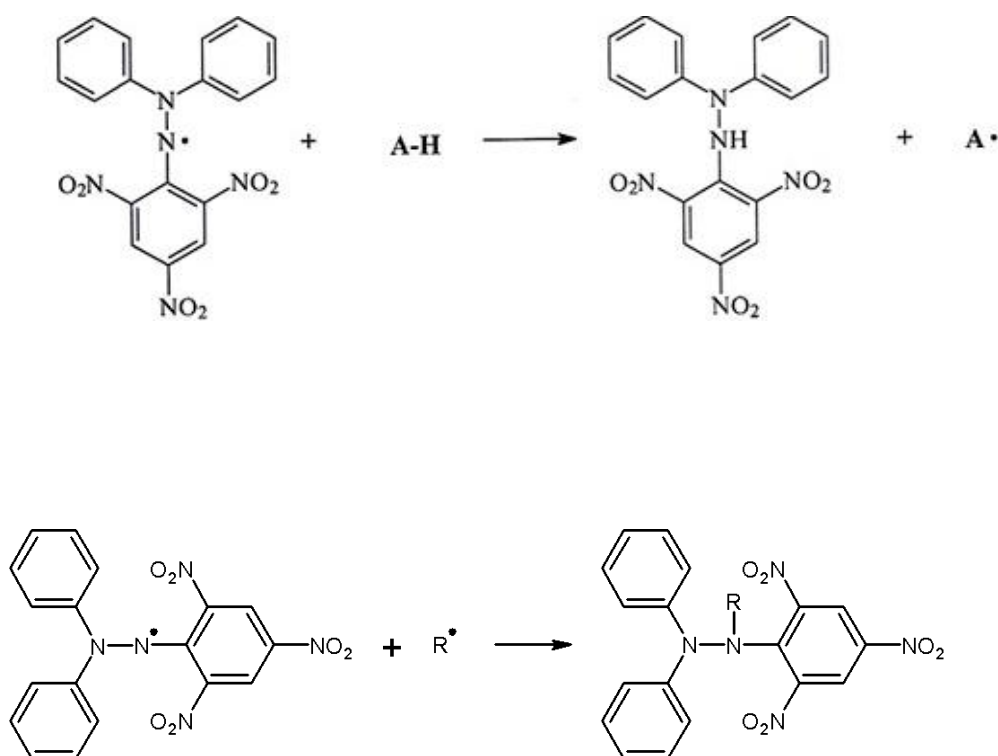


Figure 5 : Mécanisme de réaction de l'antioxydant AH et le radical R[•]

Expérimentale

Partie II

I- Échantillonnage:

De toutes les études qui ont porté sur l'analyse des huiles essentielles, aucune n'a manqué de souligner l'importance de l'échantillonnage et du mode d'extraction sur la qualité de l'essence. En effet celle-ci reste dépendante de nombreux facteurs tels que l'origine de la plante, la maturité des feuilles et des fruits, la situation géographique, l'ensoleillement, la pluviométrie etc...[99].

I-2- *Daucus carota* L. :

Les échantillons de *D. carota* étudiés ont été récoltés durant le mois de mars 2010 (Bouira, avant la floraison), et entre avril et mai dans trois régions: Bouira (échantillon 1), Blida (échantillon 2) et Oran (échantillon 3), et un échantillon d'Aout (Bouira, après la floraison).

I-1- *Ruta montana* L. :

Pour *R. montana* Les échantillons soumis à cette étude ont été récoltés entre mars et avril 2010 dans cinq régions différentes du pays : Alger (échantillon 1), Tipaza (échantillon 2), Bouira (échantillon 3), Boumerdes (échantillon 4) et Tizi ousou, (échantillon5).

I-3- *Rosa canina* L. :

En ce qui concerne l'églantier, il a été cueilli entre mars et mai 2010 dans deux régions : Blida et Bejaia.

Chaque échantillon a été soigneusement prélevé tout autour de la plante. La cueillette a, à chaque fois, été faite dans la matinée. L'authenticité des échantillons a été attestée par un spécialiste de l'institut national d'Agronomie (INA), et un herboriste.

Le matériel végétal est préalablement séché à l'air libre et à l'abri de la lumière, nous séparons ensuite les fleurs des feuilles et rameaux.

II- Méthode d'extraction:

Toutes nos huiles essentielles ont été récupérées par hydrodistillation en utilisant un appareil de distillation de type Clévenger modifié (figure 4).

II-1- Mode opératoire :

Le matériel végétal, pesé et lavé, est mis dans un ballon de 2L puis recouvert d'eau, il est ensuite porté à ébullition, les vapeurs d'eau entraînent l'huile essentielle qui est condensée sur une surface froide. Nous avons recueilli le distillat (HE + eau) dans une ampoule à décanter.

A la fin de chaque expérience, l'huile essentielle obtenue par décantation, est récupérée, et séchée sur du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) afin d'éliminer toute trace d'eau qui peut

éventuellement subsister. Elle est ensuite conservée au réfrigérateur, dans des flacons en verre brun foncé afin d'éviter toute dégradation de l'essence.

Figure 6 : Appareil de distillation (Clévenger modifié)

Les rendements sont calculés par rapport à la masse de la matière séchée selon la relation 7 ci-dessous :

$$R_d(\%) = \frac{\text{Masse en HE}}{\text{Masse de matière végétale sèche}} \times 100 \quad (7)$$

III- Les indices physico-chimiques des HE:

III-1- Densité relative à 20°C :

La densité relative à 20°C a été calculée à l'aide d'un pycnomètre de 1 ml à la température de 20°C. On note la masse M_0 du pycnomètre vide et la masse du pycnomètre rempli d'eau distillée (M_1). Nous pesons ensuite le pycnomètre contenant l'huile essentielle (M_2). La densité relative est donnée par la relation (1).

III-2- Indice de réfraction à 20°C :

L'indice de réfraction η_D^{20} est déterminé par lecture directe à l'aide d'un réfractomètre. L'indice de réfraction à la température de référence est donné par la relation (2).

III-3- Pouvoir rotatoire :

Nous avons utilisé un appareil de PERKIN ELMER 241 ayant une lampe à raie de sodium, pour effectuer les mesures du pouvoir rotatoire α_D^{20} .

La longueur de la cellule utilisée est de $1dm$. Nous avons travaillé en fixant la longueur d'onde à 589 nm .

Les mesures du pouvoir rotatoire ont été faites avec des HE dont les concentrations varient de 2 ul/ml à 60 ul/ml pour *Daucus carota* L. et de 16 ul/ml à 83 ul/ml pour *Ruta montana* L. Le pouvoir rotatoire α_D^{20} a été obtenu en utilisant la relation (3).

III-4- Indice d'acide :

Nous avons pesé $0,4g$ d'essence à 1 mg près, introduit la prise d'essai dans un ballon de 10 ml puis nous avons ajouté 1 ml d'éthanol 95% v/v et 5 gouttes de phénophtaléine. Nous avons neutralisé la solution par KOH alcoolique 0,1N. L'indice d'acide a été obtenu en utilisant la relation (4).

III-5- Indice d'ester :

Nous avons mis $0,4g$ d'huile essentielle dans un ballon de $25ml$, puis $5ml$ d'hydroxyde de potassium (KOH 0,5N) dans l'éthanol. Nous avons porté le mélange à ébullition dans un bain de sable pendant 90 minutes, ensuite nous avons laissé refroidir. Nous avons ajouté $4ml$ d'eau distillée, 5 gouttes de phénophtaléine et neutralisé la solution par l'acide chloridrique (HCL 0,5N). L'indice d'ester a été obtenu en utilisant la relation (5).

IV- analyses chromatographiques :

IV-1 Analyse par CPG :

La chromatographie en phase gazeuse a été effectuée sur un appareil AGILENT (Hewlett Packard 6890) équipé d'un détecteur FID comportant une colonne capillaire en silice fondue contenant d'une phase stationnaire apolaire HP5MS ($30m \times 0,25\text{ mm}$, $0,25\mu\text{m}$ épaisseur du film). Nous avons travaillé en programmation de température de 60°C pendant 8 minutes, en

suite 2°C/mn jusqu'à 250°C après un palier de 250°C durant 30 minutes. Le débit du gaz vecteur est fixé à 0,45ml/mn, le volume injecté est de 1µl, le mode d'injection est Split.

L'azote est utilisé comme gaz vecteur, les températures de l'injecteur et du détecteur sont égales à 220°C et 300°C respectivement.

Nous avons injecté une série d'alcane linéaire de C₅-C₂₈ dans les mêmes conditions que celles de l'huile essentielle, afin de calculer des indices de rétention au cours de notre étude.

Les pourcentages des aires des pics sont calculés en utilisant la méthode de normalisation dans laquelle le facteur de réponse de chaque constituant est supposé égal à 1.

Nous avons appliqué la relation (6) au calcul des indices de rétention (I_R) de tous les constituants des huiles essentielle détectés au cours de ce travail.

IV-2 Analyse par CPG-SM :

L'analyse par CPG/SM a été réalisée à l'aide d'une chromatographe en phase gazeuse model AGILENT (Hewlett Packard 6890 série II) couplé à un spectromètre de masse quadripôle (model HP MSD 5973) équipé d'un impact électronique, la source est à la température 230°C. La colonne capillaire du chromatographe est de type HP5 (longueur 30m et de 0.32mm, 0.25µm épaisseur de film). La température de la colonne est programmée en isotherme à 60°C pendant 8 minutes puis elle augmente de 2°C/mn jusqu'à 250°C et reste à cette température durant 30 minutes. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur.

Les spectres de masse à impact électronique sont enregistrés à 70 eV sur un domaine de scan variant de 30 à 600 unités de masse atomiques.

IV-2 Résonance magnétique nucléaire RMN-¹³C :

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker 400 AVANCE 9,4 Tesla opérant à 100 MHZ pour le carbone-13).

V- activité antioxydante :

V-1 Préparation de la solution alcoolique de DPPH :

Nous avons prélevé 50 µmol de DPPH ce qui correspond approximativement à 2mg de produit que nous avons dissous dans 100ml de méthanol. La solution doit être préparée à l'avance car la solubilisation est difficile et elle ne se conserve pas plus de 24h à l'obscurité.

V-2 Préparation d'une solution mère d'échantillon :

V-2-1 *Daucus carota* L. :

Nous avons dissous dans 1ml de méthanol 5 mg d'huile essentielle de la carotte sauvage de la région de Bouira de manière à avoir une concentration maximale de 5g/L.

A partir de cette solution mère on prépare par dilution des solutions de concentrations plus faibles qui seront destinées à fournir des concentrations inférieures à celle de 5mg/ml.

V-2-2 *Ruta montana* L. :

Nous avons dissous dans 1ml de méthanol 2 mg d'huile essentielle de *R.montana* de la région d'Alger de manière à avoir une concentration maximale de 2g/L. A partir de cette solution mère on prépare par dilution des solutions de concentrations plus faibles qui seront destinées à fournir des concentrations inférieures à celle de 2mg/ml.

III-3 Protocole expérimental

La réduction du DPPH s'accompagne par le passage de la couleur violette à la couleur jaune, le spectrophotomètre est ainsi réglé à la longueur d'onde 517 nm.

Pour un échantillon donné et une concentration donnée on procède comme suit : on prélève 2 mL de la solution de DPPH et on mesure son absorbance (A_0) en utilisant un appareil UV de la marque SHIMADZU Puis on lui ajoute 0,5 mL de la solution mère avec les concentrations précédentes. On laisse le mélange incuber (pendant 30 minutes) à l'abri de la lumière et on mesure son absorbance (A_t , t = 30minutes). On répète cette expérience au moins 3 fois pour la même concentration et le même échantillon [103].

L'absorbance lue est ensuite transformée en pourcentage d'inhibition par rapport à l'absorbance de la solution témoin. L'activité antioxydante ($A_{\%}$) est donnée par la formule N°8:

$$A_{\%} = 100 (A_0 - A_t) / A_0 = (1 - (A_t / A_0)) 100 \quad (8)$$

III-4 Témoin positif :

Les résultats sont toujours comparés par rapport à un ou plusieurs témoins positifs. Ces témoins sont souvent des antioxydants de synthèse qui sont actuellement utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Les antioxydants que nous avons utilisés comme témoins positifs sont le BHT (Buthylhydroxytoluene) et le BHA (Buthylhydroxyanisole).

Quelque soit le témoin positif utilisé, sa préparation et son expérimentation sont identiques à celles des autres échantillons.

Partie III

Résultats et discussion

***Daucus
carota L.***

I- *Daucus carota* L. :

I-1: Etude bibliographique de la composition chimique des HE de *D. carota* L.

Plusieurs études concernant la composition chimique des huiles essentielles de *D. carota* ont été publiées. Ces divers travaux concernent des plantes originaires de régions diverses ; Inde, Japon, Liban, Pologne, Lituanie, Serbie, Portugal, Italie, Tunisie et France. Nous les présentons par ordre chronologique de publication.

La première étude a été publiée en 1989 par Khanna et coll. Ceux-ci ont décrit une huile essentielle des feuilles de *D. carota* d'Inde caractérisée par plusieurs composés tels que : le linalol (15%), le sabinène (11%), le carotol (10%), la carvone (9%), l'acétate de linalyle (8%), le myrcène (7%) et le bisabolène (7 %).

Durant la même année, Kameoka et coll. ont identifié les composés d'une huile essentielle du Japon. Celle-ci est prédominée par deux composés majoritaires ; l'asarone (40%) et le β -bisabolène (20%).

Saad et coll. ont analysé une huile essentielle des fruits de *D. carota* du Liban qui se caractérisait principalement par le E-méthylisoeugénol (37%), le β -bisabolène (35%) et le β -asarone (18%).

Staniszewska et coll. Rapportent que l'huile essentielle de la partie aérienne de *D. carota* Polonaise est majoritairement composée d'hydrocarbures monoterpéniques (84%), dont les composés principaux sont l' α -pinène (41%) et le sabinène (18%).

Góra et coll. ont étudié la variation de la composition chimique des huiles essentielles de *D. carota* issues de différentes périodes de floraison. Les trois essences sont dominées par des hydrocarbures monoterpéniques dont l' α -pinène (16-43%), le sabinène (21-45%) et le myrcène (4-13%).

Danute et coll. ont décrit une essence d'origine Lituanienne dominée par le sabinène (28-37%) et l' α -pinène (16-24%) suivi du terpinène-4-ol (4-7%), du γ -terpinène (3-6%) et du limonène (2-4%).

Gonny et coll. ont également étudié la composition chimique des essences de feuille, tige, et ombelle de carotte sauvage de Corse prélevées avant et pendant la floraison. Elles contenaient essentiellement des monoterpènes dont l' α -pinène (28-39%) et le sabinène (7-20%). Cependant, un échantillon d'huile isolé après la floraison était largement dominé par le (E)-méthylisoeugénol (41%) en plus de l' α -pinène (19%) et du sabinène (10%).

Kula et coll. ont publié une étude sur la composition chimique de l'HE de la carotte sauvage de Pologne, également dominée par les hydrocarbures monoterpéniques, dont l' α -pinène (40-46%) et le myrcène (12-24%). On y retrouve aussi des sesquiterpènes comme le β -caryophyllène (4-13%) et le carotol (1-6%) [5].

Appliquant la technique d'extraction par fluide supercritique (SFE-CO₂), Glišić et coll. [20] ont obtenu un rendement de 0.67% et ont identifié 65 composés de carotte sauvage de Serbie. Le carotol avec (20.3%), le sabinene (18.7%) et l' α -pinene (7.9%) en sont les composés prédominants suivi du β -caryophyllene, du β -selinene, du caryophyllene oxide et du verbenol (3-5% chacun).

Tavares et coll. [14] ont identifié les compositions chimiques des extraits de fleurs pour deux régions du Portugal, 55 composés ont été identifiés. Ces essences sont caractérisées par la prédominance des monoterpènes (64.9%-76.9%) dont le sabinène (28.3%-33.8%), l' α -pinène (12.6%-16%), le limonène (11.8%-11%), le terpinène-4-ol (4.8%-4.1%) ainsi que l'élémicin (6.2%-5.9%) et le méthylisoeugénol (7.4%-0.7%).

Maxia et coll. [19] ont analysé par CPG-MS et par GC-FTIR deux échantillons de fleurs de *D. carota* du Portugal et d'Italie. 41 composés ont été identifiés dans l'HE du Portugal avec un rendement de 0.7%. L' α -pinene (37.9%), représentait le composé majoritaire. Viennent ensuite le géranyl acétate (15%), le caryophyllene, le β -pinene et le limonene (2.5-5% chacun). L'HE d'Italie a été obtenue avec un rendement de 0.6%. 35 composés ont été identifiés. Le carotol est le composé majoritaire avec (25.1%), ensuite viennent le 11- α -himachal-4-en-1- β -ol (21.6%), le β -bisabolene (17.6%) et l'elemicin (6.4%).

Jebran et coll. [5] ont hydrodistillé un échantillon récolté à Sousse (Tunisie), l'identification des constituants a été faite par CPG-SM et par RMN ¹³C, les composés dominants sont le sabinene (51.6%), le terpinen-4-ol (11.0%), p-cymene (4.2%), l'eudesm-6-en-4 α -ol (3.6%) et le γ -terpinene (3.0%).

Au regard des données bibliographiques, il apparaît que les huiles essentielles de *Daucus carota* poussant à l'état spontané dans divers pays, présentent des compositions assez variées en particulier en ce qui concerne les composés majoritaires.

Les variations observées dans les différentes huiles essentielles de diverses origines sont probablement liées à différents facteurs tels reportés par Verpoorte et coll. (variation de 25 à 150% en teneur d'un composé suivant le moment de cueillette pendant la journée) [104]. En effet, étant donnée la diversité des études, il n'est pas possible de présager s'il s'agit de facteurs pédoclimatiques ou environnementaux ou de facteurs génétiques.

En ce qui nous concerne et dans la continuité des travaux menées au laboratoire sur la caractérisation des plantes aromatiques poussant à l'état spontané en Algérie, à travers la composition de leurs huiles essentielles et autres extraits [43,100,105,106], notre objectif était d'étudier l'huile essentielle de *D.carota* dans le but de mieux la connaître et la valoriser. Ainsi nous avons analysé par CPG et CPG-SM la composition chimique d'échantillons issus de populations diverses, en considérant différents organes de la plante, et différentes régions.

I-2. Etude du rendement en HE:

Des échantillons de *D. carota* ont été prélevés à : Larbaa (wilaya de Blida), Bir ghalou (wilaya de Bouira), Senia (wilaya d'Oran) et kouba (wilaya d'Alger).

Les extractions par hydrodistillation ont donné des rendements très fluctuants selon la région, l'organe utilisé et la période de la récolte (avant, pendant et après la floraison). Toutefois nos résultats sont en bonne concordance avec ceux de la littérature (entre 0.4 et 1%) [5, 14, 19, 20,107]. Ils sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : rendements en huiles essentielles de *D.carota*.

| Région | Partie utilisée | date de la récolte | méthode d'extraction | Rendement (m/m%) | |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|------|
| Bouira | DF1 | Fleurs | 20 - 05 - 2010 | HD | 0.49 |
| | DFT1 | Feuilles + tiges | 20 - 05 - 2010 | HD | 0.11 |
| | DP _P 1 | Toute la plante (floraison) | 21 - 04 - 2010 | HD | 0.34 |
| | | | 20 - 05 - 2010 | HD | 0.49 |
| | | | 14 - 06 - 2010 | HD | 0.75 |
| | DP _P 1 | Toute la plante (floraison) | 09 - 07 - 2010 | HD | 0.39 |
| | | | 18 - 05 - 2010 | EVE | 0.98 |
| | DP _{AV} 1 | Toute la plante (avant floraison) | 18 - 03 - 2010 | HD | 0.12 |
| DP _{AP} 1 | Toute la plante (après floraison) | 27 - 08 - 2010 | HD | 0,21 | |
| Blida | DF2 | Fleurs | 20 - 05 - 2010 | HD | 0.51 |
| Oran | DF3 | Fleurs | 29 - 05 - 2010 | HD | 0.71 |
| Alger | DF4 | Fleurs | 24 - 05 - 2011 | HD | 1.08 |

DF : Fleurs ; DFT : Feuilles+tiges ; DP_P : Toute la plante pendant la floraison ; DP_{AV} : Toute la plante Avant floraison ; DP_{AP} : Toute la plante Après floraison ; HD : Hydrodistillation ; EVE : entrainement à la vapeur d'eau.

I-2-1. Variation du rendement en fonction de la région :

Nous constatons d'après le tableau 1 que l'échantillon d'Alger donne le meilleur rendement en HE (1.08%) tandis que ceux obtenus pour les fleurs des régions de Bouira et Blida sont deux fois moins importants. La figure 7 ci-dessous montre la variation du rendement en fonction du lieu de récolte.

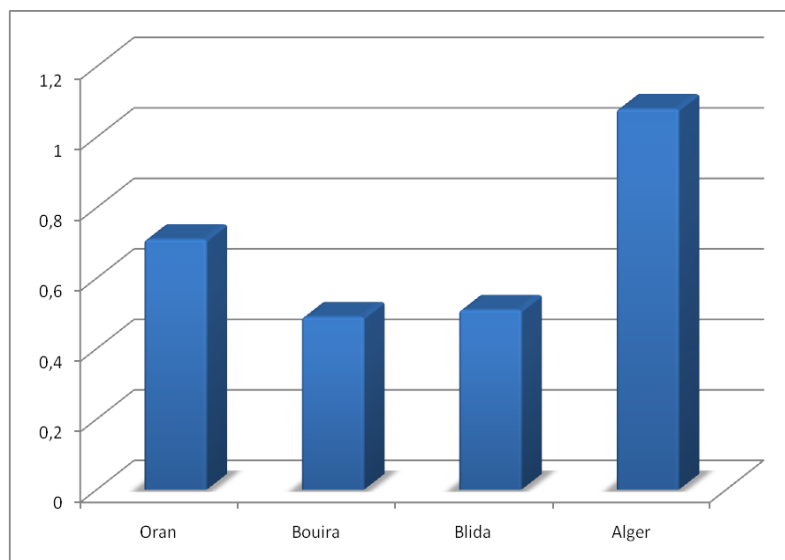


Figure 7: Variation du rendement en HE de *Daucus carota L.* en fonction de la région

I-2-2. Variation du rendement en fonction de l'organe :

Nous avons étudié la variation du rendement en HE en fonction de l'organe de la plante : fleurs, (feuille + tige) et toute la partie aérienne. La variation du rendement en fonction de l'organe est illustrée dans la figure 8.

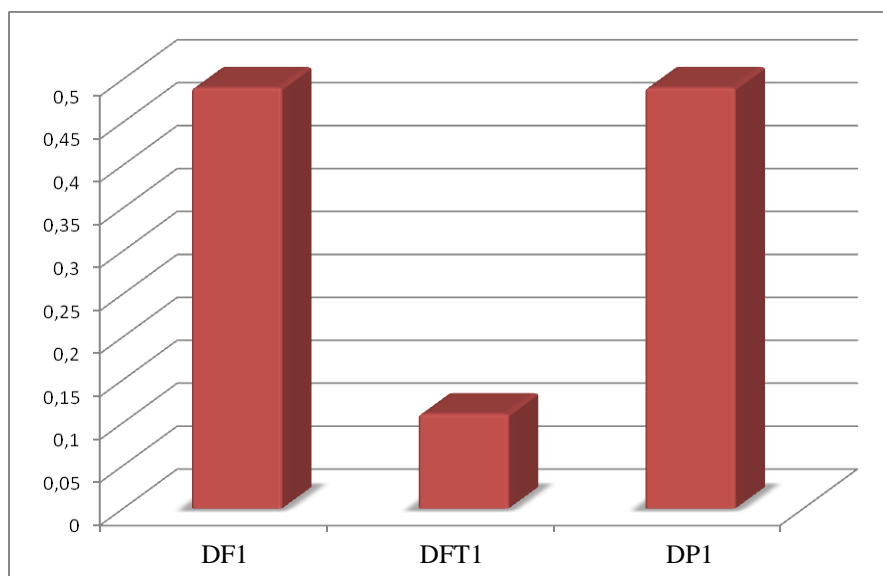


Figure 8 : Variation du rendement en fonction de l'organe de *Daucus carota L.*

Le rendement en HE varie considérablement suivant la partie utilisée au cours de l'extraction. Les résultats obtenus lors de nos expériences ont montré que le rendement en huile essentielle est plus important quand on considère les fleurs ou toute la partie aérienne (0,49%), alors qu'il devient très faible dans le cas des feuilles et tiges avec (0,11%). Nous pouvons constater d'après ces résultats que l'HE est principalement localisée au niveau des fleurs de *D.carota*.

I-2-3. Variation du rendement en fonction de la maturité de la plante:

Nous avons également étudié la variation du rendement des huiles essentielles de la carotte sauvage de Bouira avant sa période de floraison, pendant la floraison et après sa période de floraison. Les résultats des rendements sont illustrés sur la figure 9 ci-dessous :

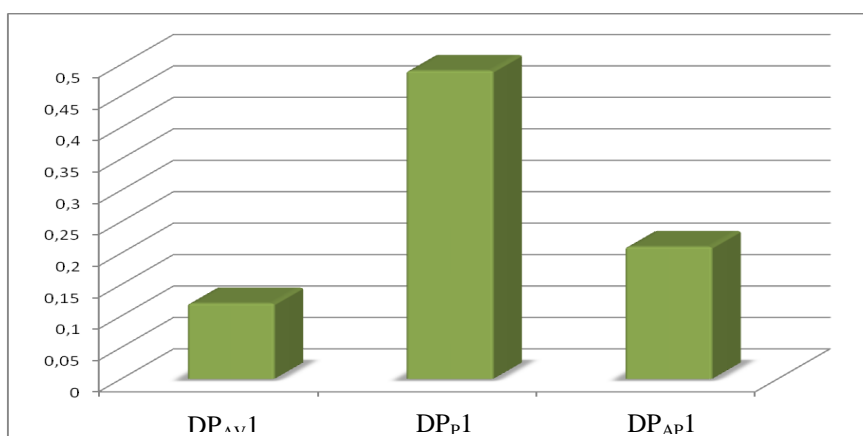


Figure 9: Variation du rendement en HE en fonction de la maturité de *Daucus carota L.*

Nous constatons à travers cette étude que la plante en pleine floraison est très riche en huiles essentielle, tandis qu'avant et après cette période le rendement diminue considérablement. Ce qui confirme le fait qu'une grande partie de l'HE produit par *D.carota* est probablement localisée au niveaux des fleurs.

I-2-4. Variation du rendement en fonction du mois de récolte:

Nous avons suivi la variation du rendement de *D.carota* pendant quatre mois de floraison. Les résultats obtenus ont montré que le meilleur rendement est obtenu au mois de Juin (0,75%) tandis que pour les autres périodes il oscille autour de (0,4%). Cette variation est illustrée sur la Figure 10.

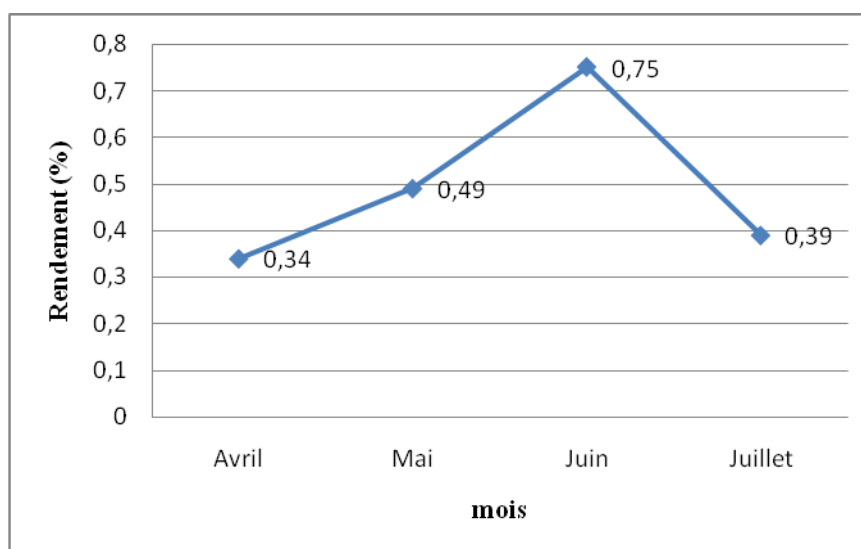


Figure 10: rendement en HE en fonction de la période de la récolte

I-2-5. Variation du rendement en huile essentielle en fonction de la méthode d'extraction:

Nous avons effectué une comparaison entre deux méthodes d'extraction, l'hydrodistillation qui a été faite au niveau de notre laboratoire, et l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau du même échantillon réalisée dans une usine spécialisée dans les huiles essentielles (Ziphee.bio au niveau de Lakhdaria-Bouira). Les résultats des rendements sont rassemblés dans le tableau suivant :

| Méthode | Hydrodistillation | à la vapeur d'eau |
|------------------|-------------------|-------------------|
| R _d % | 0,49 | 0,98 |

L'extraction par entrainement à la vapeur d'eau a donné un meilleur rendement en essence (2 fois plus) en comparaison avec l'hydrodistillation, en dépit du fait que la durée d'extraction soit la même. Nous pensons que cela pourrait être dû l'hydrosolubilité de certains composés de l'HE.

Suite à cette étude nous pouvons conclure que les rendements en HE de *D. carota* varient considérablement en fonction des facteurs suivant :

- La région (Alger, Bouira, Oran, Blida).
- La période de la récolte.
- La partie utilisée (fleurs, feuilles et tiges)

- La méthode d'extraction.

I-3. Indices physico-chimiques:

Autrefois la caractérisation organoleptique était la seule indication permettant d'évaluer la valeur d'une huile essentielle (apparence, couleur, odeur, goût, ... etc.), comme cette propriété ne donne qu'une information relative sur ces essences, il semble nécessaire de faire appel à d'autres techniques de caractérisation.

La qualité d'une essence et sa valeur commerciale sont définies par des normes précises portant sur les indices physico-chimiques caractéristiques permettant généralement de situer l'extrait lors d'un contrôle de routine en milieu industriel.

Ces normes ont été déterminées par plusieurs organisations connues à l'échelle mondiale telle que : ISO (International Standard Organisation), AFNOR (Association Française de Normalisation), AOAC (Association of Official Agricultural Chemists ; USA) [19].

Au cours de notre étude, nous avons déterminé les constantes physico-chimiques suivantes :

- la densité d_{20}^{20}
- l'indice de réfraction η_{20}^{20} et
- le pouvoir rotatoire α_{20}^{20}
- l'indice d'acide I_A et l'indice d'ester I_E .

Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 2 : Indices physico-chimiques des HE de *D.carota L.*

| Indice | L'échantillon | | | Réf | |
|--------------------|---------------|------------------|-------------------|--------|---------------|
| | DF1 | DFT1 | DP _p 1 | [106] | [107] |
| η_{20}^{20} | 1,4300 | 1,4396 | 1,4380 | 1,4860 | - |
| d_{20}^{20} | 0,939 | 0,921 | 0,930 | 0,919 | 0,900 - 0,940 |
| α_{20}^{20} | - | -0,20° à +1,15°* | +0,07° à +1,60°* | - | -20° à -4° |
| I_A | 1,62 | - | - | - | - |
| I_E | 18,25 | - | - | - | - |

DF : Fleurs ; DFT : Feuilles+Tiges ; DP_p : Toute la plante pendant la floraison ; [108] : France ; [109] : Algérie ;
* : pour des concentrations entre (2µl/ml) et (60µl/ml) ; 1 : Région de Bouira.

Nous constatons que les indices de réfraction de nos trois échantillons sont relativement homogènes tandis que celui donné par la littérature est sensiblement supérieur à nos valeurs [108].

La densité de L'HE issues des fleurs est légèrement plus importante que celles trouvées pour les deux autres échantillons. Toutefois, nos valeurs se trouvent dans l'intervalle donné par la littérature. Nous remarquons que nos essences ont un faible pouvoir rotatoire comparé à celui trouvé dans la littérature [109].

I-4. Analyse qualitatives et semi-quantitative de l'HE de *D. carota* L.

Dans ce travail, l'analyse qualitative et semi-quantitative de nos HE a été effectuée par CPG sur phase stationnaire apolaire. L'identification a été réalisée grâce au couplage CPG-SM dans le mode impact électronique (IE). L'injection des n-alcane, sous les mêmes conditions opératoires nous a permis de calculer les indices de rétention de tous les pics.

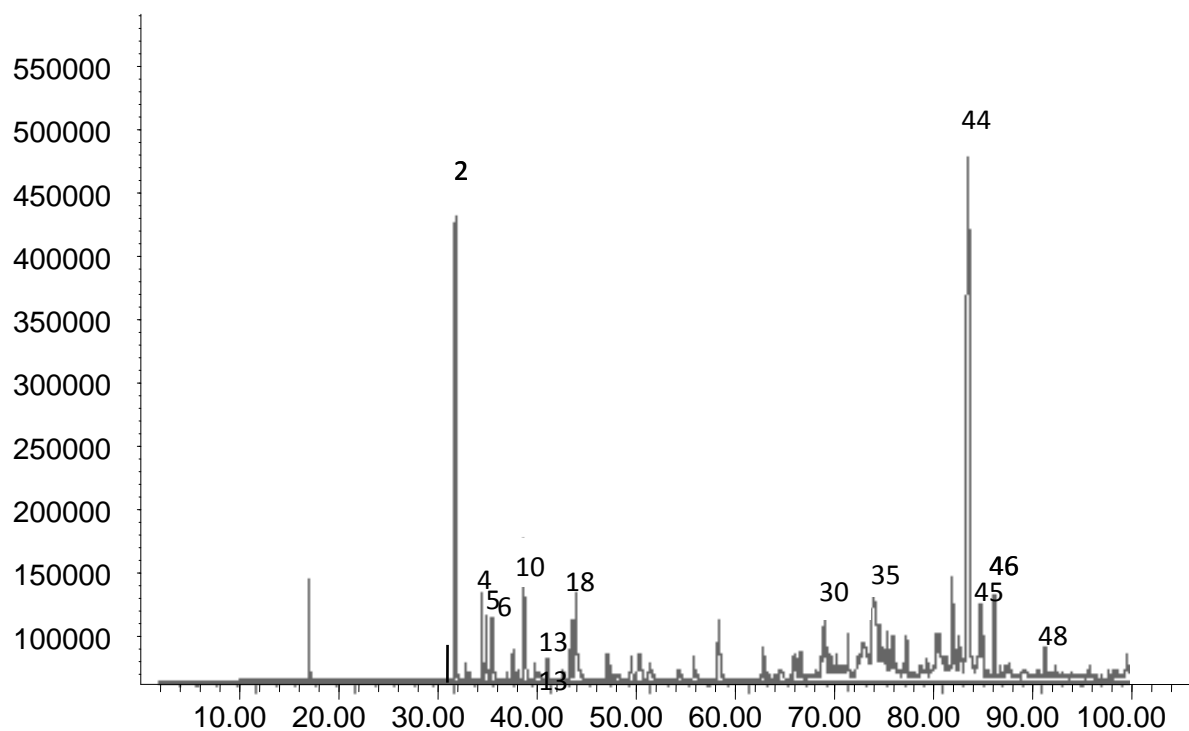
Cependant, nous devons signaler que l'identification n'est pas toujours aisée vu la similitude des spectres de masse entre les composés, en particulier en ce qui concerne les mono et sesquiterpènes. Si l'ambiguïté pour les monoterpènes est levée grâce aux données de rétention, pour les sesquiterpènes le problème est plus délicat vu le nombre important de ces composés dont les indices de rétention ne sont pas différenciables [79]. De ce fait, la proposition de chaque composé est basée à la fois sur l'équivalence de spectre, l'ordre d'élution et les indices de rétention.

I-4-1. Analyse par CPG, CPG-SM et RMN ¹³C d'un échantillon:

Une première analyse de l'HE de *D. carota* de la région de Bouira a été faite par CPG-IR sur deux phases stationnaires de polarités différentes ; une apolaire de type HP5MS et l'autre polaire de type BP-20, CPG-SM et afin de confirmer ces deux techniques d'analyse et lever toute ambiguïté dans notre identification, nous avons fait subir à notre échantillon une analyse par RMN-¹³C.

Le chromatogramme de l'HE obtenu sur colonne apolaire est présenté sur la Figure 11. Les résultats d'identification sont regroupés dans le tableau 3.

Response_



Time

Figure 11 : Chromatogramme de l'HE de la partie aérienne fraîche de *D. carota* L. de Bouira.

Nous avons pu identifier 53 composés qui représentent 95.5 % de la composition totale de l'HE. Les monoterpènes oléfiniques sont majoritaires avec (51.8%) suivi par les sesquiterpènes oxygénés (33.4%). L' α -pinène (28.1%) et le carotol (30.6%) prédominent dans cette essence. Nous retrouvons à des proportions moindres le sabinène (6.0%), le β -pinène (4.7%), le myrcène (3.9%), le limonène (2.6%), le terpinène-4-ol (3.5%) et le β -caryophyllène (1.3%)

Tableau 3 : Indices de rétention et composition chimique proposé pour l'HE de *D. carota* L.

| N° pic | I _p | I _a | Composés proposés | Pourcentage (%) | Méthode d'analyse | Réf |
|--------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| 1 | 1022 | 923 | α -thujène | 0,5 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d |
| 2 | 1022 | 932 | α-pinène | 28,1 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |
| 3 | 1066 | 944 | Camphène | 0,7 | GC, GC/MS, RMN | a, c, d, e, f |
| 4 | 1120 | 966 | Sabinène | 6,0 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |

| 5 | 1110 | 972 | β-pinène | 4,7 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |
|----|----------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------|
| 6 | 1159 | 981 | Myrcène | 3,9 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |
| 7 | 1147 | 1006 | 3-carène | 0,8 | GC, GC/MS, RMN | d |
| 8 | 1178 | 1010 | α -terpinène | 0,8 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, e, f |
| 9 | 1268 | 1012 | <i>p</i> -cymène | 0,2 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, e, f |
| | I_p | I_a | Composés proposés | Pourcentage (%) | Méthode d'analyse | Réf |
| 10 | 1199 | 1022 | limonène | 2,6 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |
| 11 | 1208 | 1025 | β -phellandrène | 1,3 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c |
| 12 | 1247 | 1037 | β -E-ocimène | 0,2 | GC, GC/MS, RMN | a, c, e |
| 13 | 1243 | 1049 | γ -terpinène | 1,5 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |
| 14 | 1280 | 1079 | terpinolène | 0,5 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e |
| 15 | 1388 | 1083 | nonan-2-one | Tr | GC, GC/MS | - |
| 16 | 1544 | 1087 | Linalool | 0,8 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, d, e, f |
| 17 | 1724 | 1140 | <i>P</i> -Mentha-1,5-dien-8-ol | Tr | GC, GC/MS | a, b, c |
| 18 | 1600 | 1162 | terpinene-4-ol | 3,5 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, e, f |
| 19 | 1697 | 1172 | α -terpineol | 0,5 | GC, GC/MS, RMN | a, b, c, |
| 20 | 1493 | 1190 | Decan-2-one | Tr | GC, GC/MS | - |
| 21 | 1838 | 1250 | Géraniol | Tr | GC, GC/MS | c, d, e, f |
| 22 | 1573 | 1281 | Bornyl acetate | Tr | GC, GC/MS | a, c, d, e, f |
| 23 | 1602 | 1300 | Undecan-2-one | Tr | GC, GC/MS | - |
| 24 | 1688 | 1346 | α -terpinyl acetate | Tr | GC, GC/MS | a, |
| 25 | 1452 | 1352 | α -cubebène | Tr | GC, GC/MS | c, e |
| 26 | 1480 | 1361 | α -copaène | Tr | GC, GC/MS | a, c, e |
| 27 | 1484 | 1380 | Daucène | Tr | GC, GC/MS | - |
| 28 | 1589 | 1389 | β -elemène | Tr | GC, GC/MS | a, b, |
| 29 | 1563 | 1400 | α -cadrène | Tr | GC, GC/MS | a, |
| 30 | 1591 | 1417 | β -E-caryophyllène | 1,3 | GC, GC/MS, RMN | a, c, d, e, f |
| 31 | 1580 | 1435 | α -E-bergamotène | 0,3 | GC, GC/MS, RMN | c, e, f |
| 32 | 1665 | 1450 | α -humulène | 0,3 | GC, GC/MS, RMN | c, d, f |
| 33 | 1661 | 1453 | <i>E</i> - β -Farnesène | Tr | GC, GC/MS | c, d, e, f |
| 34 | | 1459 | <i>E</i> -muurola-4(14),5-diène | Tr | GC, GC/MS | - |
| 35 | 1704 | 1476 | germacrène D | 1,5 | GC, GC/MS, RMN | a, c, d, e, f |
| 36 | 2219 | 1489 | <i>Z</i> -methylisoeugenol | Tr | GC, GC/MS | a, c, e |
| 37 | 1724 | 1494 | Bicyclogermacrène | Tr | GC, GC/MS | a, c, |

| 38 | 1720 | 1500 | β -bisabolène | 0,4 | GC, GC/MS, RMN | a, c, d, e, f |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|--|------------------------|--------------------------|---------------|
| 39 | 1767 | 1511 | E- α -bisabolène | Tr | GC, GC/MS | a, c, e, f |
| 40 | 1752 | 1514 | δ -Cadinène | 0,6 | GC, GC/MS, RMN | a, b |
| 41 | | 1537 | α -Calacorène | Tr | GC, GC/MS | - |
| 42 | 1812 | 1554 | germacrène B | Tr | GC, GC/MS | a, c |
| | I_p | I_a | Composés proposés | Pourcentage (%) | Méthode d'analyse | Réf |
| 43 | | 1559 | Isoelemicin | Tr | GC, GC/MS | d |
| 44 | 2018 | 1591 | Carotol* | 30,6 | GC, GC/MS, RMN | c, d, e, f |
| 45 | 2039 | 1591 | Dauc-8-en-4b-ol tr* | 1,7 | GC, GC/MS, RMN | - |
| 46 | 2457 | 1637 | Daucol | 1,1 | GC, GC/MS | d, e |
| 47 | 2240 | 1643 | Selin-11-en-4- α -ol | Tr | GC, GC/MS | - |
| 48 | 2457 | 1669 | Asarone | 1.1 | GC, GC/MS, RMN | c, e |
| 49 | 2300 | 1686 | Eudesm-6-en-4 α -ol | Tr | GC, GC/MS | b, c, f |
| 50 | | 1716 | Humulene<14-hydroxy- α > | Tr | GC, GC/MS | - |
| 51 | | 1745 | γ -costol | Tr | GC, GC/MS | - |
| 52 | | 1767 | Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -hydroxy-> | Tr | GC, GC/MS | - |
| 53 | | 1799 | Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -acetoxy-> | Tr | GC, GC/MS | - |
| Monoterpènes oléfiniques | | | | 51.8 | | |
| Monoterpènes oxygénés | | | | 4.8 | | |
| Sesquiterpènes oléfiniques | | | | 4.4 | | |
| Sesquiterpènes oxygénés | | | | 33.4 | | |
| Autres | | | | 1.1 | | |
| total | | | | 95.5 | | |

I_a: indice de rétention obtenu sur une colonne apolaire (HP5MS), I_p: indice de rétention obtenu sur une colonne polaire (BP-20), a : [14], b : [5], c : [19], d : [20] ; e : [108] ; f : [107].

I-4-2. Variation des compositions chimiques en fonction de l'organe considéré.

Cette étude a été effectuée sur les extraits obtenus par hydrodistillation des fleurs, (feuilles + tiges) et toute la partie aérienne de *D.carota* récoltée dans la région de Bouira. Les chromatogrammes des différentes HE analysées sur la phase stationnaire apolaire HP5MS sont représentés sur les figures (11, 12, 13).

Les composés identifiés dans les trois essences [fleurs (DF1), feuilles + tiges (DFT1) et partie aérienne (DP1)], leurs indices de rétention ainsi que leurs teneurs relatives sont reportés dans le tableau (4).

Nous avons pu dénombrer 94 pics pour (DF1), 41 pour (DFT1) et 67 pics pour (DP1). Cependant nous n'avons identifié que 60, 37 et 53 composés, qui représentent 86.2%, 92.9% et 95.5% respectivement pour DF1, DFT1 et DP1.

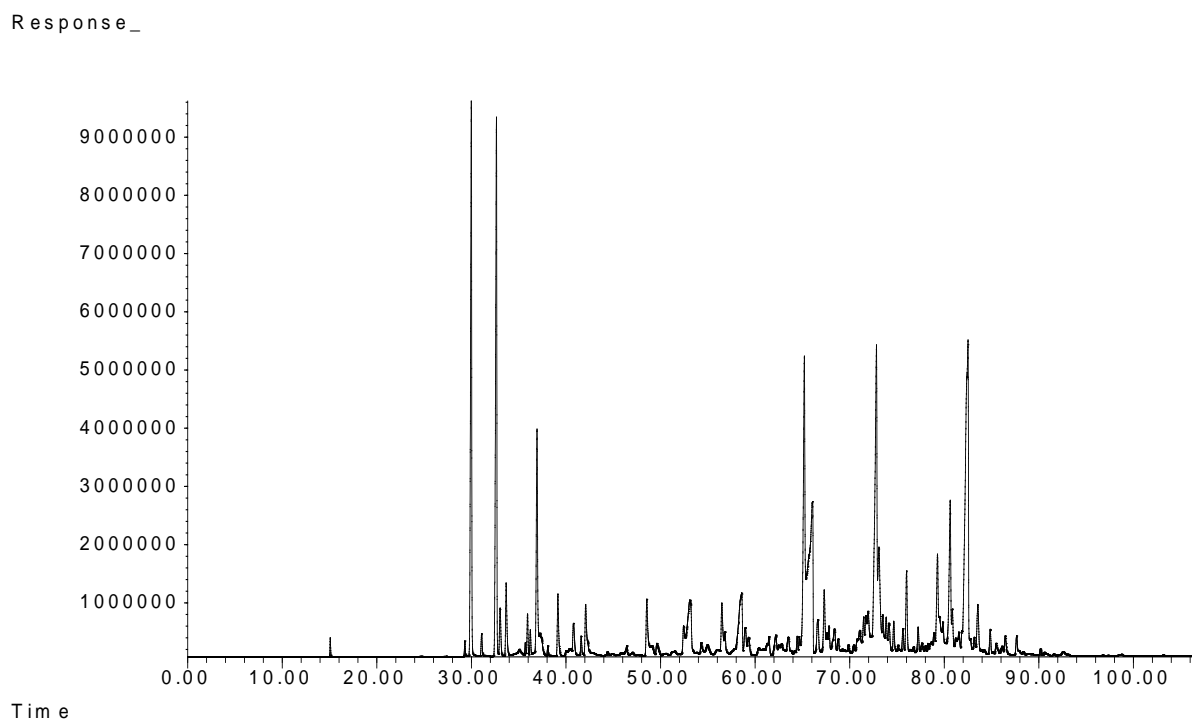


Figure 12 : Chromatogramme de l'HE des fleurs (DF1) de *D. carota* L. de Bouira.

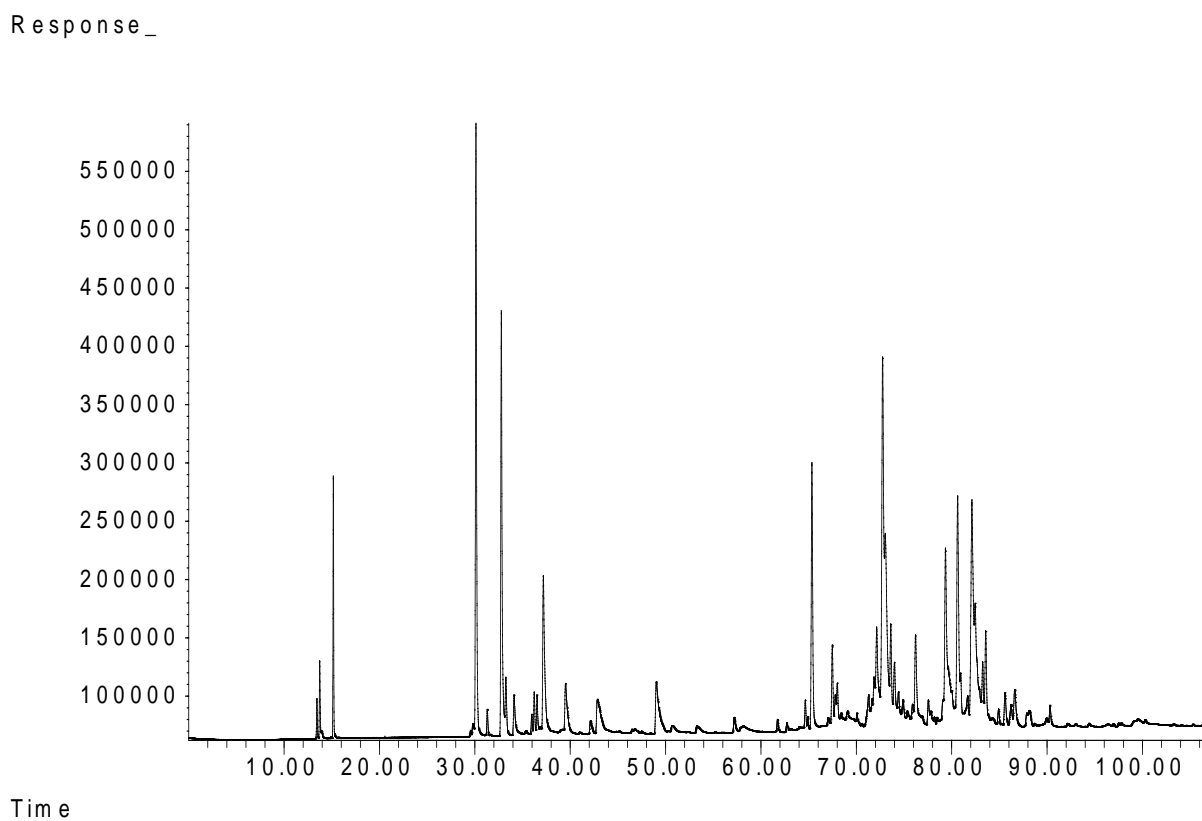


Figure 13 : Chromatogramme de l'HE des (feuilles + tiges) (DFT1) de *D. carota* L. de Bouira.

Tableau 4 : Composition chimique de l'huile essentielle des fleurs, (feuilles + tiges) et de la partie aérienne de *D. carota* de Bouira.

| Composé | DP _{P1} | | DF1 | | DFT1 | |
|-----------------------------------|------------------|-------------|----------------|------------|----------------|------------|
| | I _R | % | I _R | % | I _R | % |
| α - Thujene | 923 | 0,5 | 922 | 0,2 | 926 | Tr |
| α-pinene | 932 | 28,1 | 932 | 6,8 | 934 | 9,4 |
| Camphene | 944 | 0,7 | 947 | 0,3 | 950 | 0,4 |
| Sabinene | 966 | 6,0 | 968 | 7,0 | 970 | 7,2 |
| β -pinene | 972 | 4,7 | 974 | 0,7 | 977 | 1,2 |
| β -myrcene | 981 | 3,9 | 983 | 1,0 | 989 | 0,9 |
| α -phellandrene | - | - | 1002 | 0,4 | - | - |
| 3-carene | 1006 | 0,8 | 1010 | 0,1 | 1013 | 0,3 |
| α -terpinene | 1010 | 0,8 | 1013 | 0,4 | 1016 | 0,6 |
| P-Cymene | 1012 | 0,2 | 1016 | 0,3 | 1020 | 0,6 |
| Limonene | 1022 | 2,6 | 1025 | 3,3 | 1028 | 4,0 |
| β -phellandrene | 1025 | 1,3 | 1029 | 0,7 | - | - |
| E- β -Ocimene | 1037 | 0,2 | 1039 | 0,1 | - | - |
| γ - terpinene | 1049 | 1,5 | 1053 | 0,9 | 1057 | 1,7 |
| Z-Sabinene hydrate | - | - | 1068 | 0,3 | - | - |
| α -terpinolene | 1079 | 0,5 | 1073 | 0,7 | - | - |
| 2-nonanone | 1083 | tr | 1083 | 0,3 | - | - |
| Linalool | 1087 | 0,8 | 1089 | 1,2 | 1091 | 1,7 |
| Sabina ketone | - | - | 1124 | 0,1 | - | - |
| p-Mentha-1,5-dien-8-ol | 1140 | tr | 1144 | 0,2 | - | - |
| terpinen-4-ol | 1163 | 3,5 | 1170 | 1,1 | 1171 | 2,4 |
| α -Terpineol | 1172 | 0,5 | 1175 | 0,3 | 1177 | Tr |
| 2-Decanone | 1190 | tr | 1194 | 0,1 | - | - |
| Geraniol | 1250 | tr | 1254 | 0,5 | - | - |
| Geranial | - | - | 1268 | 0,3 | - | - |

| bornyl acetate | 1281 | tr | 1274 | 1,0 | - | - |
|---|------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| 2-Undecanone | 1300 | tr | 1300 | 2,7 | - | - |
| α -terpinyl acetate | 1346 | tr | 1342 | 0,6 | - | - |
| α -cubebene | 1352 | tr | 1352 | 0,6 | - | - |
| α -copaene | 1361 | tr | 1361 | 0,4 | - | - |
| Composé | DP _{P1} | | DF1 | | DFT1 | |
| | I _R | % | I _R | % | I _R | % |
| Daucene | 1380 | tr | 1380 | 0,6 | - | - |
| β -elemene | 1389 | tr | 1387 | 0,5 | 1387 | 0,6 |
| α-cedrene | 1400 | tr | 1394 | 5,8 | 1396 | 5,0 |
| β-caryophyllene | 1417 | 1,3 | 1407 | 7,1 | 1428 | 1,3 |
| E- α -Bergamotene | 1435 | 0,3 | 1433 | 1,2 | 1435 | 1,0 |
| α -Humulene | 1450 | 0,3 | 1447 | 0,4 | - | - |
| E- β -Farnesene | 1453 | tr | 1454 | 0,1 | - | - |
| E-muurolo-4(14),5-diene | 1459 | tr | 1463 | 0,3 | - | - |
| γ -Muurolole | - | - | 1472 | 0,3 | 1472 | 0,9 |
| germacrene D | 1476 | 1,5 | 1477 | 0,9 | 1480 | 0,6 |
| Z-methylisoeugenol | 1489 | tr | 1491 | 1,2 | 1493 | 1,0 |
| bicyclogermacrene | 1494 | tr | 1494 | 1,2 | 1497 | 3,0 |
| β-Bisabolene | 1500 | 0,4 | 1508 | 7,3 | 1507 | 9,3 |
| E-α-bisabolene | 1511 | tr | 1512 | 2,6 | 1512 | 6,3 |
| δ -Cadinene | 1517 | 0,6 | 1521 | 1,4 | 1521 | 2,2 |
| α -Calacorene | 1537 | tr | 1538 | 0,6 | 1434 | 0,8 |
| germacrene B | 1554 | tr | 1554 | 0,5 | - | - |
| Isoelemicin | 1559 | tr | 1560 | 1,3 | 1563 | 2,0 |
| Spathulenol | - | - | 1572 | 0,2 | - | - |
| Caryophyllene oxide | - | - | 1580 | 0,5 | 1585 | 0,3 |
| Carotol | 1591 | 30,6 | 1592 | 2,6 | 1595 | 6,8 |
| Dauc-8-en-4b-ol | 1595 | 1,7 | 1597 | 0,2 | - | - |
| Daucol | 1637 | 1,0 | 1636 | 3,2 | 1636 | 5,3 |
| Selin-11-en-4- α -ol | 1643 | tr | 1640 | 0,7 | 1645 | 0,5 |
| asarone | 1669 | 1,1 | 1667 | 10,9 | 1666 | 10,6 |
| Eudesm-6-en-4 α -ol | 1686 | tr | 1685 | 1,1 | 1685 | 1,9 |
| Humulene<14-hydroxy- α > | 1716 | tr | 1718 | 0,3 | 1720 | 0,8 |

| | | | | | | |
|--|-------------|----|-------------|-----|-------------|-----|
| γ -costol | 1745 | tr | 1735 | 0,4 | 1738 | 1,1 |
| Amorpha-4,7(11)- diene<2- α -hydroxy-> | 1767 | tr | 1768 | 0,1 | 1765 | 0,8 |
| Amorpha-4,7(11)- diene<2- α -acetoxy-> | 1799 | tr | 1800 | 0,1 | 1803 | 0,4 |
| Monoterpènes oléfiniques | 51,8 | | 23,2 | | 26,3 | |
| Monoterpènes oxygénés | 4,8 | | 8,4 | | 4,1 | |
| Sesquiterpènes oléfiniques | 4,4 | | 31,8 | | 31 | |
| Sesquiterpènes oxygénés | 33,4 | | 9,4 | | 17,9 | |
| Autres | 1,1 | | 13,4 | | 13,6 | |
| Total | 95,5 | | 86,2 | | 92,9 | |

I_R : indice de rétention obtenu sur une colonne apolaire (HP5MS), DP_p : partie aérienne pendant la floraison ; DF : fleurs ; DFT : feuilles + tiges ; 1 : région de Bouira ; Tr < 0,05%.

D'après le tableau 4 nous remarquons une grande variabilité dans la composition chimique des HE étudiées. En effet les monoterpènes hydrocarbonés sont deux fois plus importants dans la partie aérienne (51.8%) que dans les fleurs (23.2%) et (feuilles+tige) (26.3%), tandis que les sesquiterpènes oléfinique sont 7 fois moins importants dans la partie aérienne (4.4%) par rapport aux fleurs (31.8%) et aux (feuilles+tiges) (31%).

Sur l'histogramme de la figure 14 nous pouvons voir cette variabilité des principales familles chimiques présentes dans nos essences.

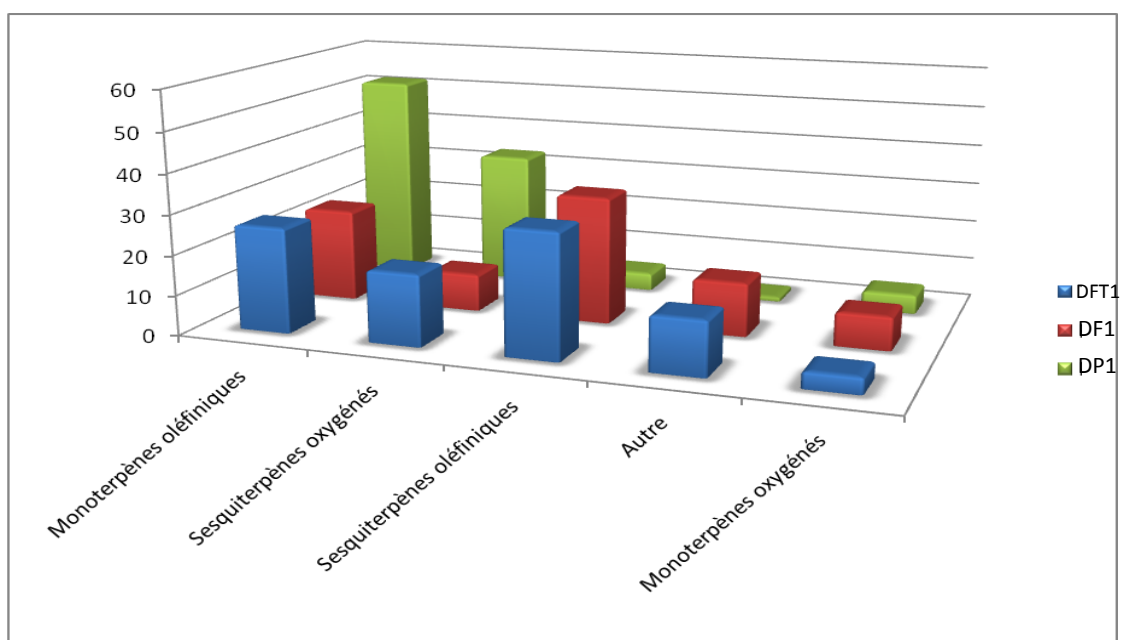


Figure 14 : Histogramme des familles chimique des HE des fleurs (DF1), (feuilles + tiges) (DFT1) et la partie aérienne (DP1) de *D. carota* L. de Bouira.

Les principaux phytoconstituants sont donnés sur l'histogramme de la figure 15. Des variations importantes sont observées tant au niveau des composés majoritaires que minoritaires.

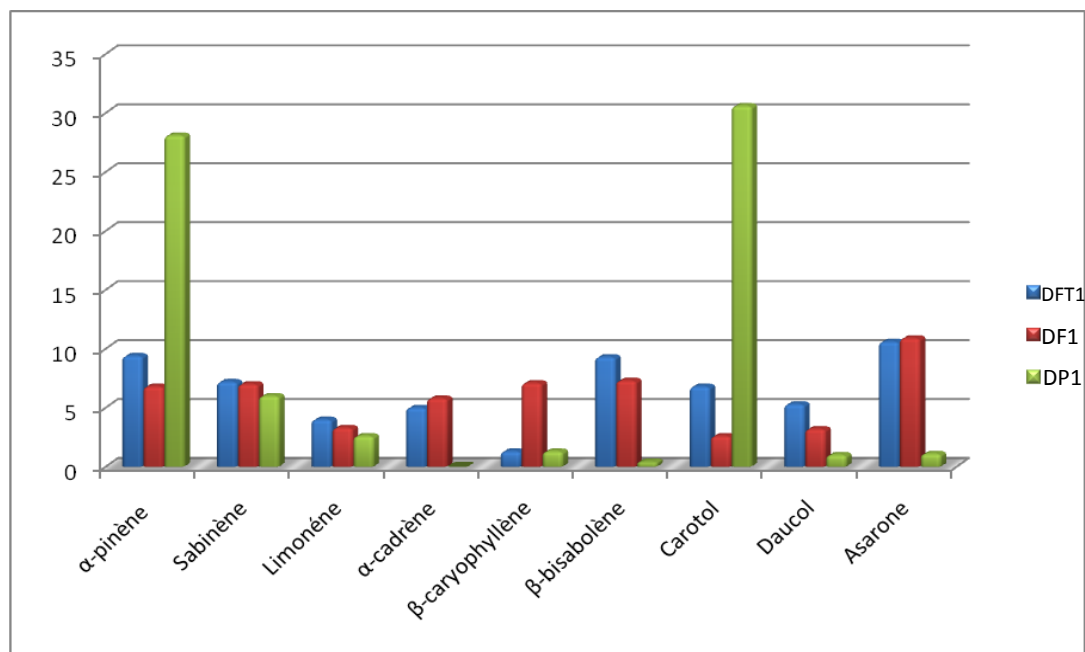


Figure 15 : Histogramme des principaux constituants des HE des fleurs (DF1), feuilles + tiges (DFT1) et toute la partie aérienne (DP1).

L'huile essentielle obtenue de la partie aérienne (DP1) est prédominée par le carotol (30,6%) et l' α -pinène (28.1%). Ceux-ci sont retrouvés à des teneurs moindres dans les deux autres essences (2,6 et 6,8% pour le carotol) et (6.8 et 9.4 % pour l' α -pinène).

Le β -bisabolène est présent avec (7,3%) et (9,3%) respectivement dans l'HE des fleurs (DF1) et des (feuilles + tiges) (DFT1), est n'atteint que (0,4%) dans l'HE de la partie aérienne. Notons également que l'asarone est dix fois plus concentré dans les fleurs et (11%) par rapport à la partie aérienne (1,1%). L' α -cedrène est obtenu avec (5%) en teneurs dans les fleurs et (feuilles + tiges) alors qu'il est à l'état de trace dans la partie aérienne.

I-4-3- Variation des compositions chimiques en fonction de la région de récolte.

Dans ce chapitre nous avons étudié la variation des HE de fleurs de *D.carota* en fonction de la région de récolte. Nos échantillons proviennent des régions de : Bouira, Blida et

Oran. Les chromatogrammes des essences de Blida et Oran sont illustrés sur les figures 16 et 17.

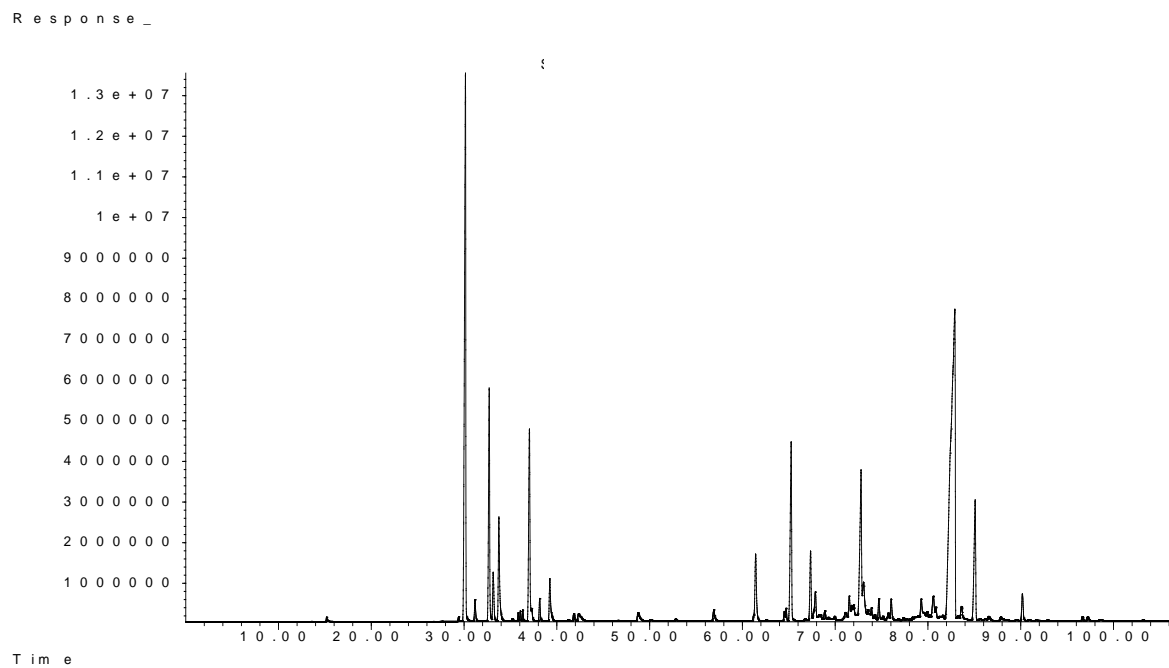


Figure 16 : Chromatogramme de l'HE des fleurs de *D. carota* L. d'Oran (DF3) .

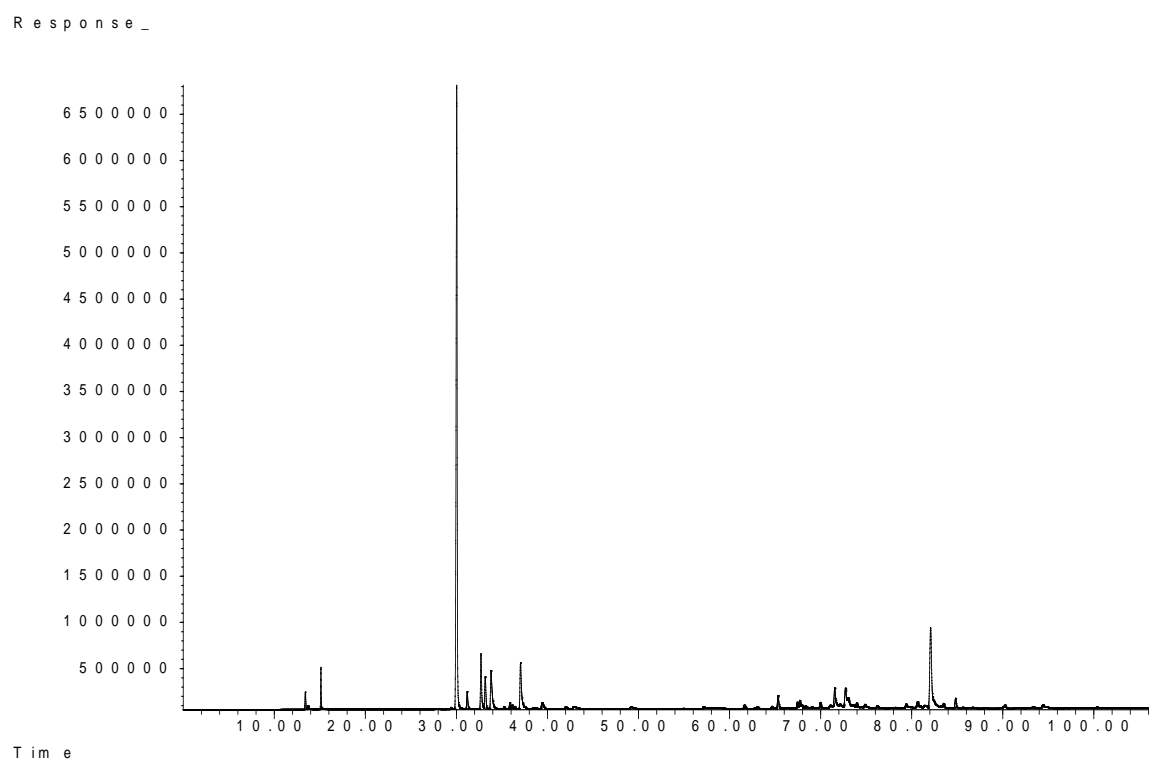


Figure 17 : Chromatogramme de l'HE des fleurs de *D. carota* L. de Blida (DF2).

Les résultats d'identification des constituants de ces trois extraits, leurs indices de rétention sur colonne apolaire ainsi que leurs teneurs relatives sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Composition chimique des HE de *D. carota* de différentes régions du pays.

| Composé | DF ₁ | | DF ₂ | | DF ₃ | |
|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| | I _R | % | I _R | % | I _R | % |
| α - Thujene | 922 | 0,2 | 924 | 0.1 | 924 | 0.1 |
| α-pinene | 932 | 6,8 | 933 | 45.5 | 934 | 14.9 |
| Camphene | 947 | 0,3 | 948 | 1.4 | 948 | 0.6 |
| Sabinene | 968 | 7,0 | 969 | 4.1 | 969 | 5.3 |
| β -pinene | 974 | 0,7 | 976 | 2.7 | 975 | 1.3 |
| β -myrcene | 983 | 1,0 | 984 | 4.3 | 984 | 2.9 |
| α -phellandrene | 1002 | 0,4 | 1004 | 0.2 | 1003 | 0.1 |
| 3-carene | 1010 | 0,1 | 1012 | 0.4 | 1011 | 0.2 |
| α -terpinene | 1013 | 0,4 | 1015 | 0.3 | 1014 | 0.2 |
| P-Cymene | 1016 | 0,3 | 1018 | 0.2 | 1017 | 0.2 |
| limonene | 1025 | 3,3 | 1026 | 4.8 | 1026 | 5.1 |
| β -phellandrene | 1029 | 0,7 | 1032 | 0.1 | 1029 | 0.3 |
| E- β -Ocimene | 1039 | 0,1 | - | - | 1040 | 0.5 |
| γ - terpinene | 1053 | 0,9 | 1056 | 0.8 | 1054 | 1.3 |
| Z-Sabinene hydrate | 1068 | 0.3 | - | - | - | - |
| α -terpinolene | 1073 | 0,7 | - | - | 1078 | 0.1 |
| 2-nonanone | 1083 | 0.3 | 1086 | 0.3 | 1086 | 0.2 |
| Linalool | 1089 | 1,2 | 1091 | 0.6 | 1092 | 0.5 |
| Sabina ketone | 1124 | 0.1 | - | - | - | - |
| p-Mentha-1,5-dien-8-ol | 1144 | 0.2 | - | - | - | - |
| terpinen-4-ol | 1170 | 1,1 | 1176 | 0.5 | 1173 | 0.4 |
| α -Terpineol | 1175 | 0,3 | - | - | 1176 | tr |
| 2-Decanone | 1194 | 0.1 | - | - | 1191 | 0.1 |

| | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| Geraniol | 1254 | 0.5 | - | - | - | - |
| Geranial | 1268 | 0.3 | - | - | - | - |
| bornyl acetate | 1274 | 1.0 | 1283 | 0.2 | 1280 | 0.5 |
| 2-Undecanone | 1300 | 2.7 | - | - | - | - |
| α -terpinyl acetate | 1342 | 0.6 | 1345 | 0.4 | 1342 | 2.3 |
| α -cubebene | 1352 | 0.6 | - | - | - | - |
| Composé | DF₁ | | DF₂ | | DF₃ | |
| | I_R | % | I_R | % | I_R | % |
| α -copaene | 1361 | 0.4 | 1365 | 0.2 | - | - |
| Daucene | 1380 | 0.6 | 1385 | 0.2 | 1385 | 0.2 |
| β -elemene | 1387 | 0.5 | - | - | 1388 | 0.3 |
| α-cadren | 1394 | 5.8 | 1396 | 1.2 | 1395 | 5.2 |
| β -caryophyllene | 1407 | 7,1 | - | - | 1417 | 0.2 |
| E- α -Bergamotene | 1433 | 1,2 | 1427 | 0.5 | 1434 | 1.2 |
| α -Humulene | 1447 | 0,4 | 1444 | 0.3 | 1449 | 0.4 |
| E- β -Farnesene | 1454 | 0.1 | 1454 | 0.1 | 1455 | 0.1 |
| E-muurolo-4(14),5-diene | 1463 | 0,3 | 1465 | 0.5 | 1464 | 0.2 |
| γ -Muurolene | 1472 | 0.3 | - | - | 1473 | 0.1 |
| germacrene D | 1477 | 0,9 | 1481 | 0.5 | 1480 | 0.5 |
| Z-methylisoeugenol | 1491 | 1.2 | 1490 | 2.6 | 1491 | 0.5 |
| bicyclogermacrene | 1494 | 1,2 | 1497 | 0.7 | 1495 | 0.7 |
| β-Bisabolene | 1508 | 7,3 | 1506 | 2.4 | 1507 | 5.7 |
| E- α -bisabolene | 1512 | 2,6 | 1511 | 1.6 | 1512 | 1.8 |
| δ -Cadinene | 1521 | 1.4 | 1525 | 0.6 | 1520 | 0.4 |
| α -Calacorene | 1538 | 0.6 | 1541 | 0.7 | 1539 | 0.7 |
| germacrene B | 1554 | 0.5 | - | - | 1555 | 0.3 |
| isoelemicin | 1560 | 1.3 | 1563 | 0.3 | 1560 | 0.7 |
| Spathulenol | 1572 | 0.2 | - | - | 1573 | 0.1 |
| Caryophyllene oxide | 1580 | 0.5 | - | - | 1592 | 0.1 |
| Carotol | 1592 | 2.6 | 1590 | 0.7 | 1594 | 0.9 |
| Dauc-8-en-4b-ol | 1597 | 0.2 | - | - | 1598 | 0.1 |
| Daucol | 1636 | 3.2 | 1636 | 0.9 | 1635 | 1.1 |
| Selin-11-en-4- α -ol | 1640 | 0.7 | 1641 | 0.2 | 1640 | 0.4 |
| asarone | 1667 | 10.9 | 1660 | 11.3 | 1668 | 28.4 |
| Eudesm-6-en-4 α -ol | 1685 | 1.1 | 1684 | 0.5 | 1686 | 0.6 |

| | | | | | | |
|---|------|-------------|------|-------------|------|-------------|
| Humulene<14-hydroxy- α > | 1718 | 0,3 | 1710 | 0.9 | 1711 | 4.1 |
| γ -costol | 1735 | 0,4 | - | - | 1737 | 0.2 |
| Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -hydroxy-> | 1768 | 0.1 | - | - | 1764 | 0.1 |
| Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -acetoxy-> | 1800 | 0.1 | 1802 | 0.6 | 1801 | 0.8 |
| Monoterpènes oléfiniques | | 23,2 | | 64,9 | | 33,1 |
| Monoterpènes oxygénés | | 8,4 | | 2 | | 4 |
| Sesquiterpènes oléfiniques | | 31,8 | | 9,5 | | 18 |
| Sesquiterpènes oxygénés | | 9,4 | | 3,8 | | 8,5 |
| Autres | | 13,4 | | 14,2 | | 29,6 |
| Total | | 86,2 | | 94,4 | | 93,2 |

I_R : indice de rétention obtenu sur une colonne apolaire (HP5MS), DF₁: fleurs de Bouira ; DF₂: fleurs de Blida ; DF₃: fleurs d'Oran; Tr < 0,05%.

Nous avons pu identifier jusqu'à 60 composés représentant entre 86.2 et 94.4% de la composition totale. Les monoterpènes oléfiniques représentent plus de (60%) dans l'HE de Blida, leurs teneurs ne dépassent pas les (33%) pour les deux autres régions. Les sesquiterpènes oléfiniques sont majoritaires (31.8%) dans la région de Bouira tandis que les sesquiterpènes oxygénés sont prédominants dans l'essence d'Oran. L'histogramme de la figure 18 montre les teneurs relatives de quelques constituants majoritaires.

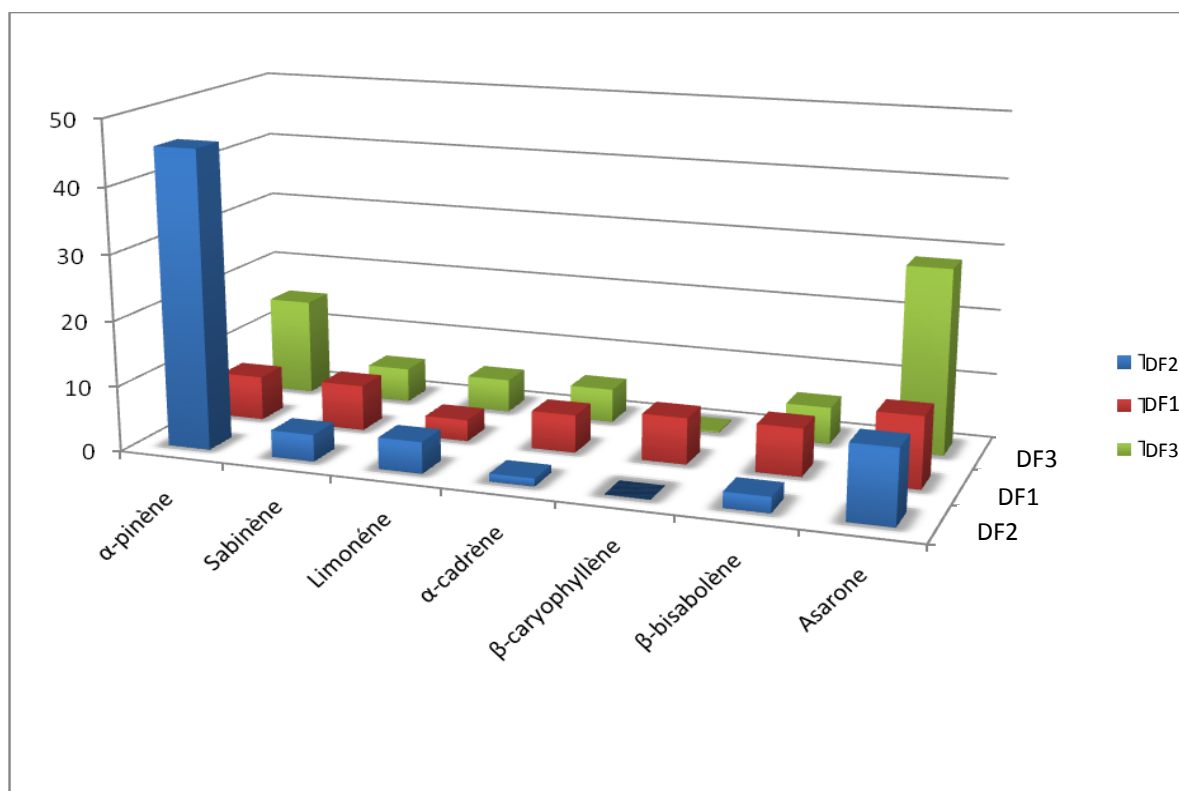


Figure 18 : Histogramme des principaux constituants des HE de *D. carota* L. de différentes régions du pays.

Il ressort d'après la figure 17 une composition atypique pour l'HE issue de la région de Blida (DF3) caractérisée par la forte présence de l' α -pinène (plus de 45%) tandis que pour les deux autres régions c'est l'asarone (28,4% - 10,9%) et l' α -pinène (14,9% - 6,8%) qui sont les produits majoritaire. Nous retrouvons à des proportions moindres le sabinène (4,1% - 7%), le limonène (3,3 - 5,1%), l' α -cedrène (1,2 - 5,8%) et le β -bisabolene (2,4 - 7,3%). Cette étude montre la variabilité évidente des HE de *D.carota* étudié pourtant que sur 3 régions.

I-4-4- Variation des compositions chimiques en fonction de la maturité de la plante.

L'étude a été effectuée sur les extraits obtenus par hydrodistillation de la plante sèche de la carotte sauvage récoltée dans la région de Bouira avant, pendant et après floraison.

Figure 17 : teneur maximum (*max*) et minimum (*min*) des principaux composés dans les huiles de différents échantillons.
 Les chromatogrammes des différentes huiles essentielles analysées sur la phase stationnaire apolaire (HP5MS) sont représentés sur les figures 19 et 20.

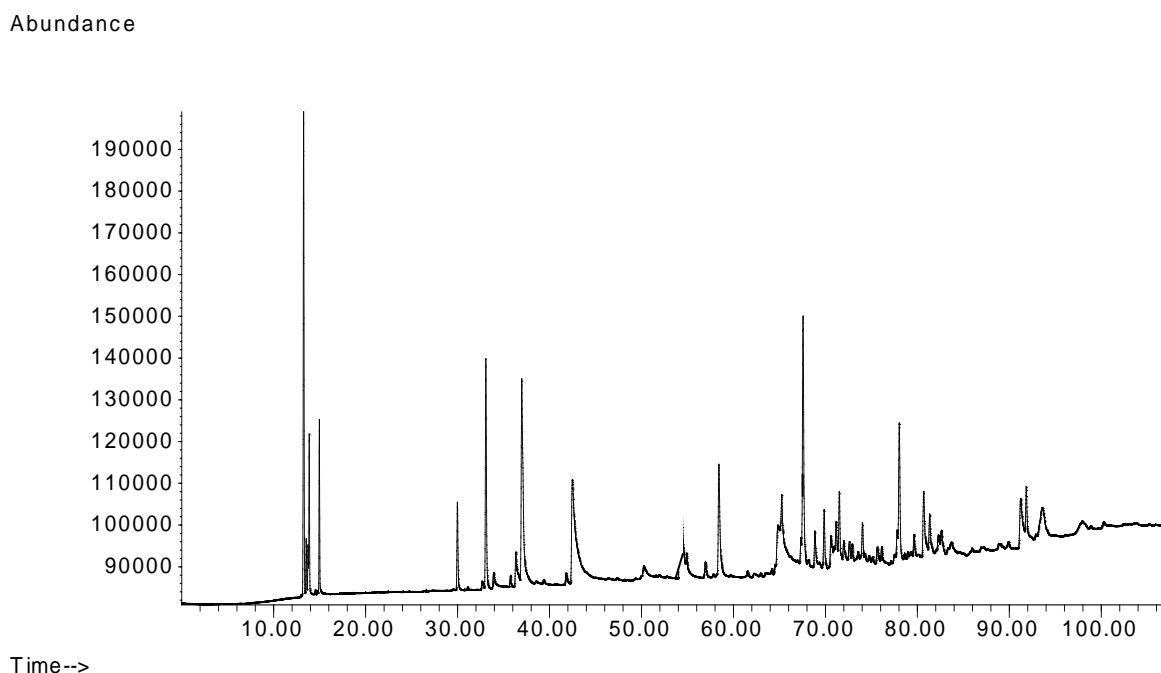


Figure 19 : Chromatogramme de l'HE de *D. carota* L. récoltée de Bouira avant la floraison (DP_{AV1})

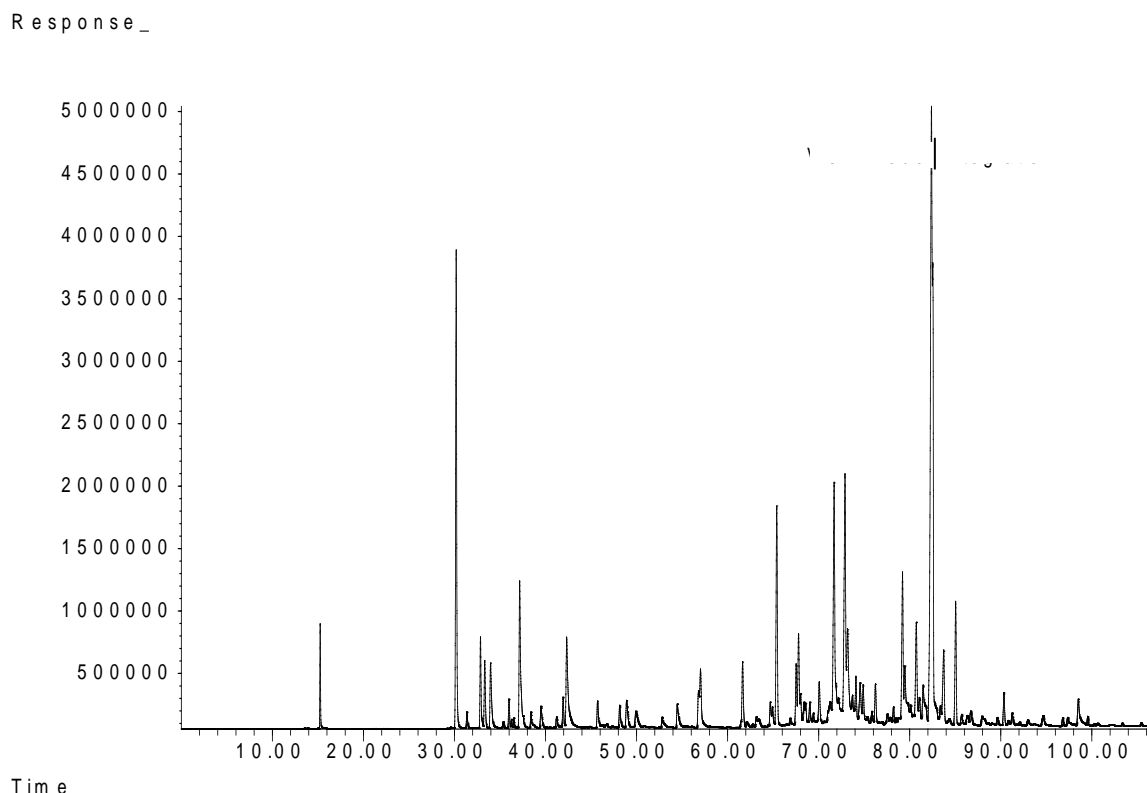


Figure 20 : Chromatogramme de l'HE de *D. carota* L. récoltée de Bouira après la floraison (DP_{AP1})

La composition chimique des échantillons DP_{AV1} (plante récoltée avant la floraison), DP_{P1} (plante récoltée pendant la floraison) et DP_{AP1} (plante récoltée après la floraison) est présentée dans le tableau 6. Les résultats de l'analyse montrent que le nombre de pics trouvé est égal à 54 pour la plante récoltée avant la floraison, à 67 pics à la floraison et à 85 après floraison, nous avons pu identifier 58 composés qui représentent (94%, 95.5% et 86.4%) des compositions totales respectivement pour DP_{AV1}, DP_{P1} et DP_{AP1}.

Tableau 6: Composition chimique des huiles essentielles de *D.carota* de Bouira récoltée avant, pendant et après floraison.

| Composé | DP _{AV1} | | DP _{P1} | | DP _{AP1} | |
|---------|-------------------|---|------------------|---|-------------------|---|
| | I _R | % | I _R | % | I _R | % |

| α - Thujène | - | - | 923 | 0.5 | - | - |
|------------------------------------|-------------------|-------------|------------------|----------------|-------------------|------------|
| α-pinène | 932 | 1.9 | 932 | 28.1 | 935 | 6.8 |
| Camphene | - | - | 944 | 0.7 | 950 | 0.2 |
| Sabinène | 969 | 0.2 | 966 | 6.0 | 970 | 1.3 |
| β-pinène | 974 | 5.4 | 972 | 4.7 | 976 | 1.1 |
| β -myrcène | 986 | 0.7 | 981 | 3.9 | 987 | 1.4 |
| Composé | DP _{AV1} | | DP _{P1} | | DP _{AP1} | |
| | I _R | % | % | I _R | I _R | % |
| α -phellandrène | - | - | - | - | 1002 | 0.1 |
| 3-carène | 1010 | 0.2 | 1006 | 0.8 | 1010 | 0.4 |
| α -terpinène | - | - | 1010 | 0.8 | 1014 | 0.1 |
| P-Cymène | 1017 | 1.5 | 1012 | 0.2 | 1018 | 0.1 |
| Limonene | 1025 | 9.3 | 1022 | 2.6 | 1028 | 3.1 |
| β -phellandrène | - | - | 1025 | 1.3 | - | - |
| E- β -Ocimène | - | - | 1037 | 0.2 | 1040 | 0.3 |
| γ - terpinène | - | - | 1049 | 1.5 | 1052 | 0.5 |
| α -terpinolène | 1085 | 0.3 | 1079 | 0.5 | 1078 | 0.2 |
| 2-nonanone | - | - | 1083 | tr | 1087 | 0.5 |
| Linalool | 1091 | 11.2 | 1087 | 0.8 | 1091 | 2.6 |
| Sabina cétone | - | - | - | - | 1130 | 0.5 |
| p-Mentha-1,5-dien-8-ol | - | - | 1140 | tr | 1244 | 0.1 |
| terpinen-4-ol | - | - | 1163 | 3.5 | 1166 | 0.5 |
| α -Terpineol | - | - | 1172 | 0.5 | 1176 | 0.6 |
| 2-Decanone | 1191 | 1.0 | 1190 | tr | 1190 | 0.5 |
| Geraniol | 1254 | 1.4 | 1250 | tr | 1250 | 0.6 |
| bornyl acetate | 1281 | 0.5 | 1281 | tr | 1280 | 0.6 |
| 2-Undecanone | 1300 | 4.5 | 1300 | tr | 1290 | 1.4 |
| α -terpinyl acetate | 1345 | 0.2 | 1346 | tr | 1345 | 1.3 |
| α -cubebène | - | - | 1352 | tr | 1351 | 0.2 |
| α -copaène | - | - | 1361 | tr | 1360 | 0.2 |
| Daucène | - | - | 1380 | tr | 1380 | 0.3 |
| β -elemène | 1390 | 2.7 | 1389 | tr | 1388 | 0.4 |
| α-cadrène | 1395 | 7.3 | 1400 | tr | 1397 | 3.8 |
| β -caryophyllène | 1417 | 7.9 | 1417 | 1.3 | 1419 | 1.1 |
| E- α -Bergamotène | 1439 | 1.3 | 1435 | 0,3 | 1432 | 1.7 |

| α -Humulène | 1454 | 1.7 | 1450 | 0.3 | 1451 | 0.6 |
|--|--------------------|-------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------|
| E- β -Farnesène | - | - | 1453 | tr | 1457 | 0.3 |
| E-muuro-la-4(14),5-diene | 1464 | 1.5 | 1459 | tr | 1464 | 1.0 |
| γ -Muuro-lène | 1474 | 2.3 | - | - | 1474 | 0.2 |
| germacrène D | 1479 | 2.6 | 1476 | 1.5 | 1480 | 1.0 |
| Z-methylisoeugenol | 1491 | 1.4 | 1489 | tr | 1491 | 5.7 |
| Composé | DP _{AV} 1 | | DP _P 1 | | DP _{AP} 1 | |
| | I _R | % | I _R | % | I _R | % |
| bicyclogermacrène | 1498 | 1.0 | 1494 | tr | 1498 | 1.1 |
| β -Bisabolène | 1501 | 0.9 | 1500 | 0.4 | 1507 | 5.5 |
| E- α -bisabolène | 1512 | 0.9 | 1511 | tr | 1514 | 2.7 |
| δ -Cadinène | 1520 | 1.7 | 1517 | 0.6 | 1521 | 0.8 |
| α -Calacorène | 1540 | 0.5 | 1537 | tr | 1539 | 1.1 |
| germacrène B | 1556 | 0.8 | 1554 | tr | 1556 | 0.4 |
| Isoelemicin | 1563 | 0.9 | 1559 | tr | 1564 | 0.8 |
| Caryophyllene oxide | 1584 | 0.2 | - | - | 1585 | 0.3 |
| Carotol | 1594 | 6.4 | 1591 | 30.6 | 1595 | 2.7 |
| Dauc-8-en-4b-ol | 1598 | 0.2 | 1595 | 1.7 | 1598 | 0.1 |
| Daucol | 1639 | 2.7 | 1637 | 1.0 | 1638 | 2.2 |
| Selin-11-en-4- α -ol | 1648 | 1.7 | 1643 | tr | 1648 | 1.4 |
| asarone | 1671 | 1.3 | 1669 | 1.1 | 1666 | 20.8 |
| Eudesm-6-en-4 α -ol | 1690 | 1.1 | 1686 | tr | 1688 | 1.7 |
| Humulene<14-hydroxy- α > | 1718 | 0.1 | 1716 | tr | 1715 | 2.0 |
| γ -costol | - | - | 1745 | tr | 1740 | 0.3 |
| Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -hydroxy-> | 1771 | 0.2 | 1767 | tr | 1773 | 0.4 |
| Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -acetoxy-> | 1804 | 2.9 | 1799 | tr | 1804 | 0.6 |
| E- β -Santatol acetate | 1856 | 3.5 | - | - | 1852 | 0.2 |
| Monoterpènes oléfiniques | | 19,2 | | 51.8 | | 15,4 |
| Monoterpènes oxygénés | | 19,1 | | 4.8 | | 9,4 |
| Sesquiterpènes oléfiniques | | 33,1 | | 4.4 | | 22,4 |
| Sesquiterpènes oxygénés | | 19,0 | | 33.4 | | 11,9 |
| Autres | | 3,6 | | 1.1 | | 27,3 |
| total | | 94.0 | | 95.5 | | 86.4 |

I_R : indice de rétention obtenu sur une colonne apolaire (HP5MS) ; DP_{AV}: avant floraison ; DP_P: en pleine floraison ; DP_{AP}: après floraison ; 1 : Région de Bouira ; Tr < 0,05%.

Les résultats de l'analyse montrent la prédominance des monoterpènes hydrocarbonés dans l'essence extraite en période de floraison (51.8%), des sesquiterpènes oléfiniques avant la

floraison (33.1%) et par l'asarone avec (20,8%) dans le cas de la plante récoltée après la floraison.

Nos trois HE sont relativement différentes dans la mesure où leurs produits majoritaires sont différents. En effet, l'histogramme de la figure 21 montre les principaux composés dans les trois essences. L'échantillon (avant la floraison ; DP_{AV}) donne une composition sans produits dominants, les plus fortes teneurs ne dépassant pas les (12%). Cette huile est caractérisée par le limonène (9.3%), le linalool (11.2%), l' α -cedrène (7.3%), α -caryophyllène (7.9%) et le carotol (6.4%). Nous retrouvons à des concentrations moindres l' α -pinène (1.9%) et l'asarone (1.3%).

L'essence après la floraison (DP_{AP}) donne une composition dominée pratiquement par l'asarone (20.8%). Sa teneur est 15 fois plus importante que dans P_{AV}. Nous retrouvons l' α -pinène (6.8%), le méthylisoeugénol (5.7%) le bisabolène (5.5%) et à des concentrations moindres le limonène (3.1%), le linalool (2.6%), l' α -cedrène (3.8%) et le carotol (2.7%). Notre HE de référence (DP_{P1}) est prédominée par deux composés ; l' α -pinène (28.1%) et le carotol (30.6%).

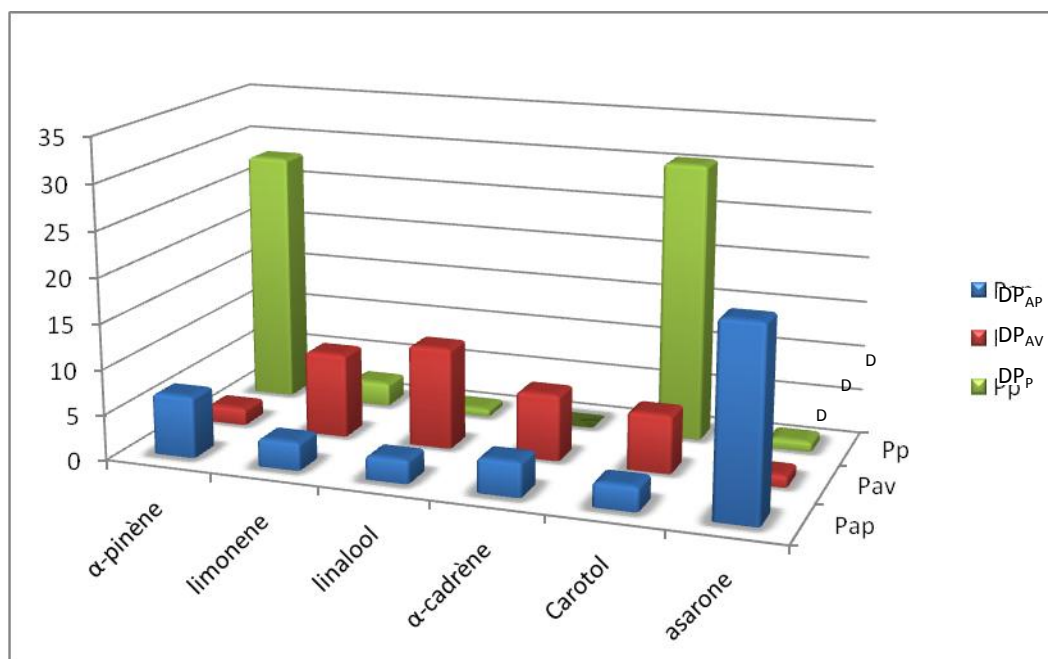


Figure 21 : Histogramme des principaux constituants des huiles essentielles de *D. carota* L. récoltée avant, pendant et après floraison.

I-4-5- Variation des compositions chimiques en fonction de la méthode d'extraction.

Au cours de ce travail, nous avons pris contact avec des industriels dans le domaine des HE. Ceux-ci utilisent comme technique d'extraction l'entraînement à la vapeur d'eau. Nous avons constaté qu'ils commercialisaient l'huile essentielle de *D.carota*. Nous avons donc pris une partie de notre échantillon de Bouira (DPp1) et l'avons soumis à cette technique d'extraction afin de voir l'effet du mode d'extraction sur la composition chimique des HE. Le chromatogramme de l'HE (entraînement à la vapeur d'eau EVE) est illustré sur la figure 22.

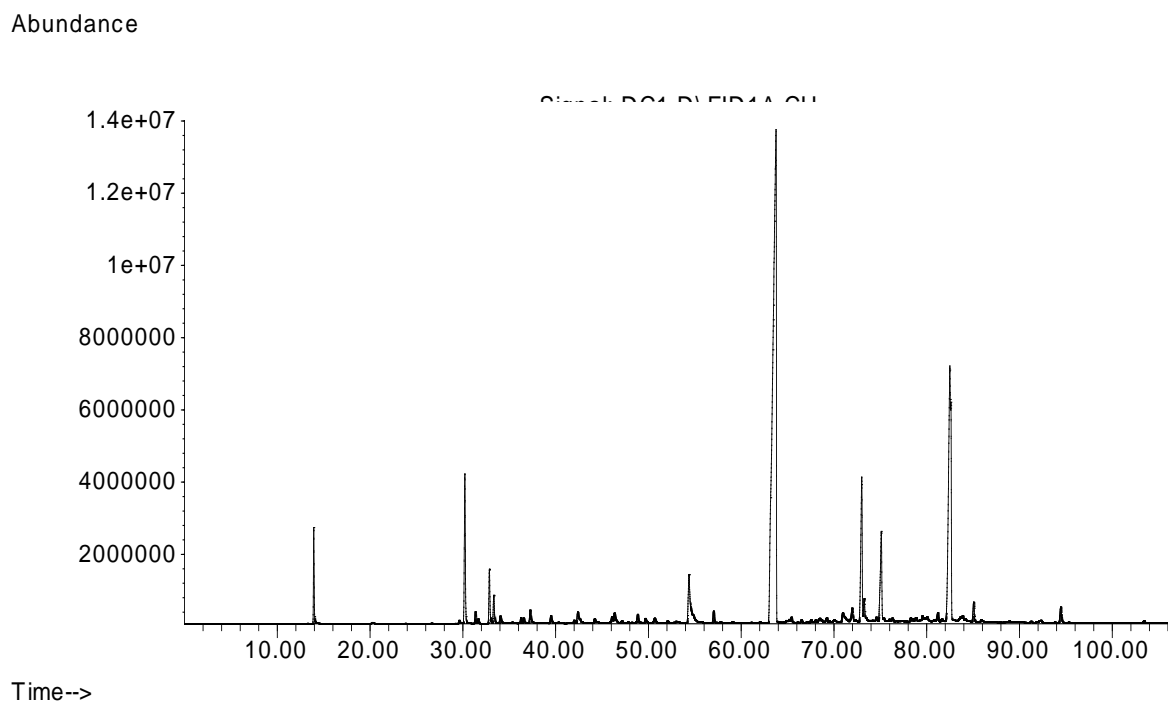


Figure 22 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Les composés identifiés dans les deux HE (hydrodistillation HD et entraînement à la vapeur d'eau EVE), leurs concentrations relatives ainsi que leurs indices de rétention sont présentés dans le tableau 7.

75 pics ont été détectés et seulement 48 composés ont été identifiés dans l'HE (EVE) qui représentent 95% de la composition totale.

Tableau 7: Composition chimique des HE de *D.carota* (DPp1) obtenues avec deux modes d'extraction.

| Composé | HD | | EVE | |
|------------|----------------|-----|----------------|-----|
| | I _R | % | I _R | % |
| α- Thujene | 923 | 0.5 | 926 | 0,1 |

| | | | | |
|-----------------------------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|
| α-pinene | 932 | 28.1 | 935 | 4,2 |
| Camphene | 944 | 0.7 | 949 | 0,3 |
| Sabinene | 966 | 6.0 | 970 | 1,5 |
| β -pinene | 972 | 4.7 | 977 | 0,9 |
| β -myrcene | 981 | 3.9 | 986 | 0,3 |
| 3-carene | 1006 | 0.8 | - | - |
| α -terpinene | 1010 | 0.8 | 1015 | 0,2 |
| Composé | HD | | EVE | |
| | I_R | % | I_R | % |
| P-Cymene | 1012 | 0.2 | 1018 | 0,2 |
| limonene | 1022 | 2.6 | 1028 | 0,5 |
| β -phellandrene | 1025 | 1.3 | - | - |
| E- β -Ocimene | 1037 | 0.2 | - | - |
| γ -terpinene | 1049 | 1.5 | 1055 | 0,3 |
| α -terpinolene | 1079 | 0.5 | - | - |
| 2-nonanone | 1083 | tr | 1086 | 0,1 |
| linalool | 1087 | 0.8 | 1090 | 0,7 |
| Sabina ketone | - | - | 1120 | 0,2 |
| p-Mentha-1,5-dien-8-ol | 1140 | tr | 1143 | 0,6 |
| terpinen-4-ol | 1163 | 3.5 | 1161 | 0,1 |
| α -Terpineol | 1172 | 0.5 | 1175 | 0,4 |
| 2-Decanone | 1190 | tr | 1192 | 0,3 |
| Geraniol | 1250 | tr | 1248 | 3,3 |
| Geranial | - | - | 1261 | Tr |
| bornyl acetate | 1281 | tr | 1281 | 0,4 |
| 2-Undecanone | 1300 | tr | 1304 | 0,1 |
| α -terpinyl acetate | 1346 | tr | 1350 | 0,1 |
| α -cubebene | 1352 | tr | - | - |
| α -copaene | 1361 | tr | - | - |
| Daucene | 1380 | tr | 1379 | 46,2 |
| β -elemene | 1389 | tr | 1389 | 0,1 |
| α -cadren | 1400 | tr | 1399 | 0,2 |
| β -caryophyllene | 1417 | 1.3 | 1416 | 0,1 |
| E- α -Bergamotene | 1435 | 0,3 | 1435 | 0,1 |
| α -Humulene | 1450 | 0.3 | 1451 | 0,2 |

| E- β -Farnesene | 1453 | tr | 1454 | 0,2 |
|--|----------------|-------------|----------------|-------------|
| E-muurola-4(14),5-diene | 1459 | tr | 1459 | 0,1 |
| γ -Muurolene | - | - | 1465 | 0,2 |
| germacrene D | 1476 | 1.5 | 1479 | 0,8 |
| Z-methylisoeugenol | 1489 | tr | 1488 | 0,1 |
| bicyclogermacrene | 1494 | tr | 1494 | 0,7 |
| β -Bisabolene | 1500 | 0.4 | 1499 | 0,2 |
| Composé | HD | | EVE | |
| | I _R | % | I _R | % |
| E- α -bisabolene | 1511 | tr | 1511 | 5,5 |
| δ -Cadinene | 1517 | 0.6 | 1515 | 0,9 |
| α -Calacorene | 1537 | tr | 1536 | 0,3 |
| germacrene B | 1554 | tr | 1453 | 3,8 |
| isoelemicin | 1559 | tr | 1559 | 0,2 |
| Spathulenol | - | - | 1564 | 0,2 |
| Caryophyllene oxide | - | - | 1581 | 0,1 |
| Carotol | 1591 | 30.6 | 1596 | 17,9 |
| Dauc-8-en-4b-ol | 1595 | 1.7 | - | - |
| Daucol | 1637 | 1.0 | 1638 | 0,1 |
| Selin-11-en-4- α -ol | 1643 | tr | 1645 | 0,5 |
| asarone | 1669 | 1.1 | 1668 | 0,4 |
| Eudesm-6-en-4 α -ol | 1686 | tr | 1686 | 0,4 |
| Humulene<14-hydroxy- α > | 1716 | tr | 1714 | 0,7 |
| γ -costol | 1745 | tr | - | - |
| Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -hydroxy-> | 1767 | tr | - | - |
| Amorpha-4,7(11)-diene<2- α -acetoxy-> | 1799 | tr | - | - |
| Monoterpènes oléfiniques | | 51,8 | | 8,5 |
| Monoterpènes oxygénés | | 4,8 | | 6,3 |
| Sesquiterpènes oléfiniques | | 4,4 | | 59,6 |
| Sesquiterpènes oxygénés | | 33,4 | | 19,9 |
| Autres | | 1,1 | | 0,7 |
| total | | 95,5 | | 95,0 |

I_R : indice de rétention obtenu sur une colonne apolaire (HP5MS) ; HD: hydrodistillation ; EVE : entrainement à la vapeur d'eau en pleine floraison ; Tr < 0,05%.

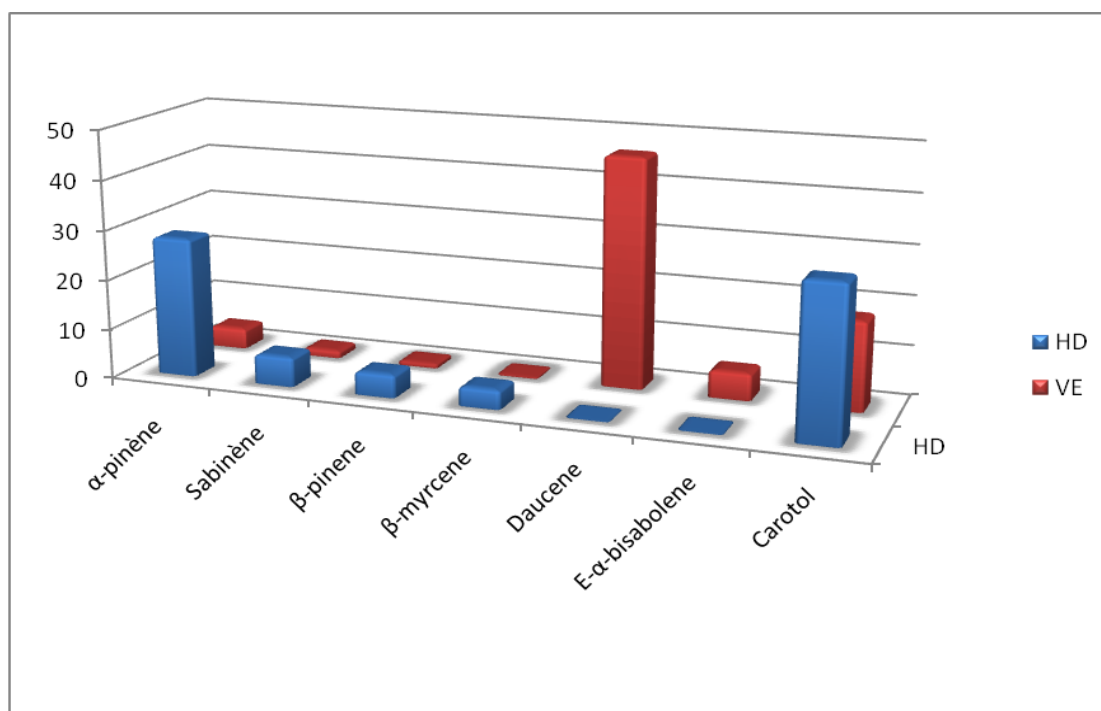


Figure 23 : Histogramme des principaux constituants des HE de *D.carota* L. obtenus avec deux différents modes d'extraction.

Cette huile est caractérisée par la forte dominance des sesquiterpènes (environ 80%) tandis que l'HE obtenue par distillation en renferme moins de (40%). L'histogramme de la figure 23 montre les principaux composés identifiés. L'HE (EVE) est prédominée par le carotol (17.9%) et le daucene (46.2%). Ce dernier n'existe qu'à l'état de trace dans l'HE extraite par hydrodistillation. L' α -pinène qui est notre 2^{ème} produit majoritaire dans (DP_{P1}) est 7 fois moins dans l'HE obtenu par EVE, le sabinene, le β -pinène et le myrcene sont plus concentrés dans HD à l'EVE (6 vs 1,5 ; 4,7 vs 0,9 ; 3,9 vs 0,3) respectivement. Le géraniol et le E- α -bisabolene obtenus avec 3,3% et 5,5% respectivement dans l'HE (EVE) sont à l'état de trace dans l'HE (HD). Il est intéressant de signaler que l'industriel présente une fiche technique

de l'HE de *D.carota*, riche en methylisoeugenol (30%), en terpinene-4-ol (16%), sabinène et α -pinene (10%), composition totalement différente de celle que nous avons analysée.

Les huiles essentielles de *D. carota* L. ont donné plusieurs compositions chimiques qui nous permettent de les relier aux HE de différentes origines.

Nous avons rassemblé toutes les compositions chimiques (nos résultats et ceux de la littérature (tableau 8) en considérant les dix produits majoritaires.

Les essences à α -pinène se rapprochent à ceux de Pologne [5], du Portugal [16] et de la France [5,108]. Cependant le second composé majoritaire n'est jamais le même. Nous retrouvons par exemple le carotol à des taux similaires à notre échantillon (DP_p1) mais sans l' α -pinène dans les essences d'Italie [16], de Serbie [20] et de France [108]. Les huiles à dominance asarone correspondraient à ceux du Japon et du Liban [5].

