

وزارة التعليم العالي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

Alex

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

SUJET

ÉTUDE DE QUELQUES PARAMÈTRES  
INFLUENÇANT LE RENDEMENT ET LA  
COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE  
D'*Artemisia judaica*. Linn.  
OBTENUE PAR ENTRAINEMENT  
À LA VAPEUR D'EAU

Proposé par :

Mme: S. CHARCHARI

Étudié par :

Melle: S. HAMADI

Dirigé par :

Mme: S. CHARCHARI

PROMOTION : Juin 1990

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ÉTUDES

### SUJET

ÉTUDE DE QUELQUES PARAMÈTRES  
INFLUENÇANT LE RENDEMENT ET LA  
COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE  
D'*Artemisia judaica*. Linn.  
OBTENUE PAR ENTRAINEMENT  
À LA VAPEUR D'EAU

Proposé par :

Mme: S. CHARCHARI

Étudié par :

Melle: S. HAMADI

Dirigé par :

Mme: S. CHARCHARI

PROMOTION : Juin 1990

Ministère de l'enseignement supérieur  
Ecole Nationale Polytechnique

Departement : Genia Chimique

Promoteur : Madame CHARCHARI

Elève Ingénieur : Melle HAMADI.S

وزارة التعليم العالي  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
دائرة الهندسة الكيميائية  
الموجه : السيدة شرشاري  
التلميذ المهندس : الأئمة حمادي سامية

Sujet : Etude de quelques paramètres influençant le rendement et la composition de l'huile essentielle d'Artemisia judaïca-Linn obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Resumé : Ce travail porte sur l'étude de l'influence de trois paramètres sur le rendement et la composition de l'huile essentielle d'Artemisia judaïca.L obtenue par entraînement à la vapeur d'eau :

- La température du distillat.
- Le mode et la durée du stockage de la plante.
- La période de végétation de la plante.

L'analyse par CG-SM de l'huile essentielle a permis l'identification de 40 constituants représentant 73 % de l'huile. L'analyse de l'huile essentielle par CPG a permis de constater et de suivre la variation de la composition de l'huile essentielle en fonction des paramètres étudiés et au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau;

Subject : The study of some parameters which influence the yield and the composition of the Artemisia judaïca-Linn essential oil obtained by means water vapor entraînement.

Abstract: This work consists in the study of the influence of three parameters on the yield and the composition of the Artemisia judaïca.L essential oil obtained by means water vapor entraînement :

- The distillate temperature.
- The time and the Way of storage the plant.
- The cutting time of the plant.

The GC-MS anlysis of the essential oil has allowed the identification of fourty (40) components which represent 73% o the oil.  
The essential oil analysis with GCP has allowed to follow th variation of the essential oil composition versus the parameters studied and during the water vapor entraînement.

الموضوع : دراسة بعض عوامل مؤثرة على مردود و تركيب الزيت الأساسي لنبات  
الشيح العراقي . Artemisia judaica . المستخلص بواسطة الجربخار الماء

### الخلاصة :

يستهدف هذا البحث دراسة ثلاثة عناصر مؤثرة على مردود و تركيب  
الزيت الأساسي للشيح العراقي المستخلص بواسطة الجربخار الماء  
وهذه العناصر هي :

- ← درجة حرارة القطارة
- ← طريقة ومدّة تخزين النبات .
- ← الطور البخاري للنبات .

سمح التحليل للزيت الأساسي بفضل جهاز كروماتوغرافيا الغاز و  
قياس الكتلة  $CG/SM$  إلى التعرف على أربعين مركباً أبرزها يمثلن 73 %  
من الزيت الأساسي .

كما مكّنا التحليل بواسطة الكروماتوغرافيا في الطور الغازي ! تبين  
تغير تركيب الزيت الأساسي تحت العوامل الملهبة و أثناء  
عملية التقطير .

- LES MEMBRES DE JURY -

- President : Monsieur R.BELABBES,  
Professeur à l'E.N.P.
  
- Examineurs :
  - Madame R.DERRICHE,  
Chargée de cours à l'E.N.P.
  - Mademoiselle C.BOUTEKDJIRET,  
Maitre assistante à l'E.N.P.
  
- Promoteur : Madame S.CHARCHARI,  
Maitre-Assistante à l'E.N.P.
  
- Invité : Monsieur M.BOUDJENIBA,  
Chargé de cours à l'I.N.A.

Ce travail a été réalisé au Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Madame S.CHARCHARI, Maitre-Assistante au Département de Génie Chimique.

Durant toute la période de la réalisation de ce travail, Madame CHARCHARI m'a apporté un concours apprécié aussi bien sur le plan pédagogique que sur le plan moral.

Qu'il me soit permis de lui exprimer en cette circonstance mes vifs remerciements.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

D E D I C A C E S

A mes chers parents,  
mon fiancé,  
mes frères et soeurs,  
mon beau frère Mouloud,  
à mon oncle Omar et sa femme Zohra.  
et à tous mes amis

- REMERCIEMENTS -

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur le professeur R.BELABBES d'avoir bien voulu accepter de présider la commission d'examen.

IL me plait également de remercier :

- Madame R.DERRICHE, chargée de cours à l'E.N.P.,
- Mademoiselle C.BOUTEKDJIRET, Maitre-assistante à l'E.N.P.

pour l'honneur qu'elles me font d'avoir bien voulu accepter de participer au jury .

Je remercie vivement Monsieur M.BOUDJENIBA et Mademoiselle F.Z.BENHASSIR du Département de Botanique de l'I.N.A pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté au cours de ce travail.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma vive reconnaissance à tout le personnel, aussi enseignant qu'administratif du Département de Genie Chimique.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

- LISTE DES TABLEAUX -

- Tableau 1 : Constituants identifiés dans l'huile essentielle de l'*Artemisia judaïca*.Linn.
- Tableau 2 : Variation de la solubilité de l'huile essentielle dans l'eau de l'*A.judaïca*.L en fonction de la température.
- Tableau 3 : Variation de l'évaporation de l'huile essentielle de l'*A.judaïca*.L en fonction de la température.
- Tableau 4 : Rendement de l'huile primaire et secondaire, extraite à différentes températures du distillat.
- Tableau 5 : Variation du rendement en huile essentielle en fonction du mode et de la durée du stockage de la plante.
- Tableau 6 : Variation du rendement en huile essentielle en fonction de la période de végétation de la plante.
- Tableau 7 : Variation de la composition de l'huile primaire et de l'huile secondaire en fonction de la température du distillat.
- Tableau 8 : Teneur relative des constituants principaux de l'huile essentielle extraite de la plante fraîche et stockée.
- Tableau 9 : Variation de la composition de l'huile essentielle en fonction de la période de végétation de la plante.
- Tableau 10: Evolution de la teneur relative de quelques constituants dans les fractions de l'huile essentielle récupérées à des intervalles de 15 min au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau de la plante stockée pendant 20 jours au soleil.

- LISTES DES FIGURES -

- Figure 1 : Vue de haut des poils glandulaires de la feuille et de tige (Gr:10X).
- Figure 2 : Vue de profil du bouton floral (Gr:10X).
- Figure 3 : Coupe transversale de la tige mettant en évidence l'importance de la couche des poils glandulaires (Gr :10 X).
- Figure 4 : Forme des poils glandulaires (Gr :80 X).
- Figure 5 : Coupe transversale de la feuille (Gr:80 X).
- Figure 6 : Coupe transversale de la tige colorée au bleu de methyl (Gr: 12,8 X).
- Figure 7 : Courbe totale.
- Figure 8 : Histogramme.
- Figure 9 : Appareil de distillation.
- Figure 10 : Variation de la solubilité de l'huile essentielle de l'A.judaïca.L dans l'eau en fonction de la température.
- Figure 11 : Variation de l'évaporation de l'huile essentielle de l'A.judaïca.L en fonction de la température.
- Figure 12 : Variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction de la plante stockée à l'abri du soleil.
- Figure 13 : Variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction de la plante stockée au soleil.
- Figure 14 : Variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction de la plante stockée dans des sacs en toile.
- Figure 15 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'A.judaïca.L obtenu par CG/SM.
- Figure 16 : Constituants identifiés dans l'extrait du chromatogramme de 0 à 30 MIN.
- Figure 17 : Constituants identifiés dans l'extrait du chromatogramme de 5 à 20 min.

- Figure 18 : Constituants identifiés dans l'extrait du chromatogramme de 20 à 30 min.
- Figure 19 : Constituants identifiés dans l'extrait du chromatogramme de 30 à 40 min.
- Figure 20 : Schema du chromatographe en phase gazeuse.
- Figure 21 : Variation de la teneur relative de quelques constituants de l'huile essentielle extraite de la plante stockée au soleil au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.
- Figure 22 : Chromatogramme de l'huile essentielle de la plante fraîche de Fevrier 90 recuperée dans l'intervalle 2h30-3h d'extraction.

- LISTE DES ABREVIATIONS -

- HE : Huile essentielle.
- HE' : Huile essentielle primaire obtenue après décantation du distillat.
- HE'' : Huile essentielle secondaire récupérée des eaux de distillation.
- S : Solubilité de l'huile essentielle dans l'eau.
- E : Evaporation de l'huile essentielle.
- CG-SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
- CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

S O M M A I R E

	Page
Introduction	1
I- L'Artemisia judaïca.L.	3
I-1 Classification botanique.	4
I-2 Lieux de végétation.	4
I-3 Utilisation traditionnelle.	5
I-4 Description botanique.	6
I-5 Localisation des glandes sécrétrices de l'huile essentielle.	6
I-6 Travaux antérieurs.	12
II- Extraction de l'huile essentielle.	16
II-1 L'entraînement à la vapeur d'eau.	17
II-1    Definition.	18
II-1-2 Principe.	19
II-1-3 Modes de récupération de l'huile essentielle.	21
II-1-4 Effet de l'hydrolyse.	24
II-1-5 Effet de la chaleur.	25
II-2 Definition de quelques paramètres de l'extraction de l'huile essentielle de l'A.judaïca.L par entraînement à la vapeur d'eau.	26
II-2-1 Le rendement en huile essentielle.	27
II-2-2 La vitesse de distillation.	27
II-2-3 La durée d'extraction.	28
II-2-4 Les courbes de distillation.	28
II-2-4-1 Courbe totale.	29
II-2-4-2 Histogramme.	30
II-2-5 La température du distillat.	31
II-2-5-1 La solubilité des huiles essentielle dans l'eau en fonction de la température.	32
II-2-5-2 L'évaporation des huiles essentielles en fonction de la température.	34
II-2-6 Le mode et la durée du stockage de la plante.	34
II-2-7 La période de végétation de la plante.	36
II-3 Description de l'appareillage.	38
II-4 Protocole expérimental.	41

II-5 Etude de l'influence de la température du distillat sur le rendement de l'huile essentielle.	43
II-5-1 Détermination de la variation de la solubilité de l'huile dans l'eau en fonction de la température.	43
II-5-2 Détermination de la variation de l'évaporation de l'huile en fonction de la température.	44
II-5-3 Extraction de l'huile essentielle réalisée à différentes températures de distillat.	49
II-5-4 Resultats et discussion	51
II-6 Etude de l'influence du mode et de la durée du stockage de la plante sur le rendement de l'huile essentielle.	53
II-6-1 Protocole experimental.	53
II-6-2 Resultats et discussion.	53
II-7 Etude de l'influence de la periode de végétation de la plante sur le rendement de l'huile essentielle.	62
III Etude analytique de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L .	64
III-1 Analyse de l'huile essentielle par le couplage chromatographique en phase gazeuse-spectrométrie de masse.	65
III-1-1 Rappel theorique.	65
III-1-2 Conditions opératoires.	72
III-1-3 Resultats.	73
III-2 Analyse de l'huile essentielle par chromatographie en phase gazeuse	76
III-2-1. Rappel theorique	76
III-2-2. conditions opératoires.	79
III-2-3. Resultats et discussion.	80
I Conclusion.	95
Bibliographie	100
Annexes.	106

# INTRODUCTION

Tout au long du développement des cultures humaines l'homme a entretenu avec son environnement végétal une relation très intime et d'importance vitale. Il a réellement vécu avec les plantes et sa vie en dépendait.

L'utilisation des plantes au cours des millénaires aussi bien en parfumerie, qu'en alimentation et en médecine est étroitement liée aux huiles essentielles qu'elles renferment.

Actuellement la production élevée des huiles essentielles à haute qualité nécessite la maîtrise des paramètres des procédés mis en oeuvre pour leur extraction .

A cet effet nous avons abordé l'étude de l'extraction de l'huile essentielle de l'*Artémisia judaïca*. L par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote . Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence sur le rendement en huile de trois paramètres, liés aussi bien au procédé d'extraction qu'à la matière végétale, en l'occurrence : la température du distillat, le mode et la durée du stockage et la période de végétation de la plante .

D'autre part certains des résultats obtenus lors de cette étude nous ont incités à rechercher la localisation des sites contenant l'huile essentielle dans le végétal afin de mieux comprendre les phénomènes observés.

Enfin l'analyse de l'huile essentielle par CG-SM et par CPG nous a permis d'une part d'élucider en partie la composition de l'huile et d'autre part de constater et de suivre son évolution en fonction des paramètres étudiés.

I L'ARTEMISIA  
JUDAICA-LINN

### I-1 Classification Botanique

Les *Artemisia* sont des Composées tubiflores de la tribu des Anthemidées comportant plusieurs centaines d'espèces réparties pour la plupart dans l'hémisphère boréal [1].

Le genre *Artemisia* doit son nom à Artémis, déesse lunaire des Grecs, qui était la protectrice des vierges et des femmes souffrantes.

Hippocrate-Pline et Dioscoride considèrent l'*Artemisia* comme la plante féminine par excellence en reconnaissance des biens faits qu'elle prodiguait aux femmes [2].

Designée sous le nom d'*Artemisia judaïca* Linn et appelée par la population locale Chih, cette plante a été décrite à deux reprises comme espèce nouvelle. Les noms d'*Artemisia Maciverae* [3] et d'*Artemisia Marcelli* [4] lui étaient respectivement attribués.

Connue à l'origine du seul Sahara central et représentée par le sous espèce *Sahariensis* [5]. L'*A. judaïca. L* a été retrouvée plus tard dans la tripolitaine méridionale (Djebel Soda) et dans le Sahara occidental [6].

### I-2 Lieux de Vegetation

L'*A. judaïca. L* affectionne les climats chauds et secs et existe sous forme de peuplements importants dans les zones désertiques [7].

Elle est répandue dans les lits sablonneux et sablonneux limoneux des oueds dans l'étage tropical, monte parfois jusque dans l'étage méditerranéen inférieur .

En Algérie ,des peuplements importants existent aux endroits suivants:

Tadmeyt : haut Myal.

Hoggar : Oued Tit à 1200-1300m d'altitude .

TEZZEIT à 1700-1750m.

au dessus de TEZZEIT

Ideles à 1400-1500m.

Tefedest : Oued Gif Aman à 1100 m.

Aratief haute vallée de Igharghar[8].

### I-3 Utilisation traditionnelle

L'A. judaica.L est considérée comme un très bon vermifuge, antispasmodique, stomachique, expectorant, analeptique.

Elle est aussi utilisée contre la diarrhée chronique [9].

En 1933 Maire, en étudiant la végétation du Hoggar, rapporte que l'A. judaica.L est récoltée en grande quantité, séchée et exportée au Soudan où elle est employée comme aromate et condiment.

Il remarque également que les Touaregs suspendent dans les figuiers des petits sacs remplis de cette plante et prétendent assurer ainsi le développement des figues [8].

#### I-4 Description Botanique

L'Artémisia judaïca.1 est une plante aromatique très odorante buissonnante à tiges ligneuses à la base, dont les fleurs sont groupées en capitules gros hémisphériques de 3 mm de diamètre environ.

Le capitule est entouré par des pièces appelées bractées, dont l'ensemble forme l'involucre laineux. Les fleurs qui comptent de 10 à 20 sont insérées côte à côte sur un réceptacle glabré.

La corolle est insérée très obliquement sur l'ovaire. Les feuilles à lobes courts sont obtues, larges et rapprochées, laineuses comme les rameaux [5.10.11].

Le fruit est un akène comprimé et lisse, dépourvu de côtés, sans aigrette ni couronne membraneuse au sommet. C'est un fruit sec, indéhiscent et contenant une seule graine [12,5]..

#### I-5 Localisation des glandes sécrétrices de l'huile essentielle

L'A. judaïca doit son odeur à l'huile essentielle libre qu'elle contient. Il est important de connaître la localisation des sites de l'huile essentielle dans la plante, car de ceci dépend la durée de l'extraction et en conséquence le rendement et la composition de l'huile.

Dans l'étude bibliographique, que nous avons menée, manquent des données sur ce point concernant l'A. judaïca.L. Des recherches

effectuées sur d'autres plantes appartenant à la famille des Composées montrent que l'huile essentielle est enmagasinée dans des glandes composites faisant partie des organes sécréteurs du végétal, situées à la surface des feuilles, des fleurs et des tiges [13,14]. En plus de ces glandes exogènes, certains auteurs [15] signalent la présence de petites quantités d'huile dans le parenchyme de quelques espèces d'*Artemisia*.

Nous avons tenté de localiser les sites contenant l'huile essentielle de l'*A. judaïca*. En observant à la loupe binoculaire de type ZEISS la tige, la feuille et la fleur de la plante (figures 1,2). Sur les photos, des gouttes de l'huile superficielle sont visibles. Il s'agit de l'huile déversée à l'extérieur de la glande après l'éclatement du cuticule.

L'observation d'une coupe transversale de la tige (figure 3) à l'aide du même appareil, nous a permis de constater que la tige est entourée d'une oréole de poils sécréteurs assez importante. Nous avons alors prélevé et observé quelques uns de ces poils glandulaires (figure 4) sous le microscope orthoplan de type Leitz Wetzlar, qui sécrètent l'huile essentielle durant le cycle complet de la végétation de la plante.

Afin de rechercher les dépôts endogènes, nous avons effectué une coupe transversale de la feuille (figure 5) et observé à l'aide du

même microscope, une partie de poils glandulaires et des formations épidermiques situées à la racine des poils, de couleur semblable à la couleur de l'huile située à la surface.

Enfin, nous avons observé, sous le même microscope, une coupe transversale de la tige traitée par une solution aqueuse à 0,2% de bleu de méthyle (figure 6 ). Ce reactif est décrit [13] comme spécifique pour les huiles essentielles, elles se colorent en bleu en sa présence.

Sur la photo de la figure 6, la couleur bleue apparait non seulement sur les poils sécréteurs, mais aussi dans le parenchyme cortical.

D'autre part, la même coloration bleue est observée dans certains endroits du sclerenchyme et du phloème.

Cependant ce resultat reste à être confirmé par d'autres essais: une interprétation précipitée pourrait être bien imprudente.

Loin d'être complete, cette etude nous a neanmoins permis de mettre en evidence l'huile essentielle située dans les glandes exogènes : les poils glandulaires et en particulier leur abondance sur l'épiderme du végétal.

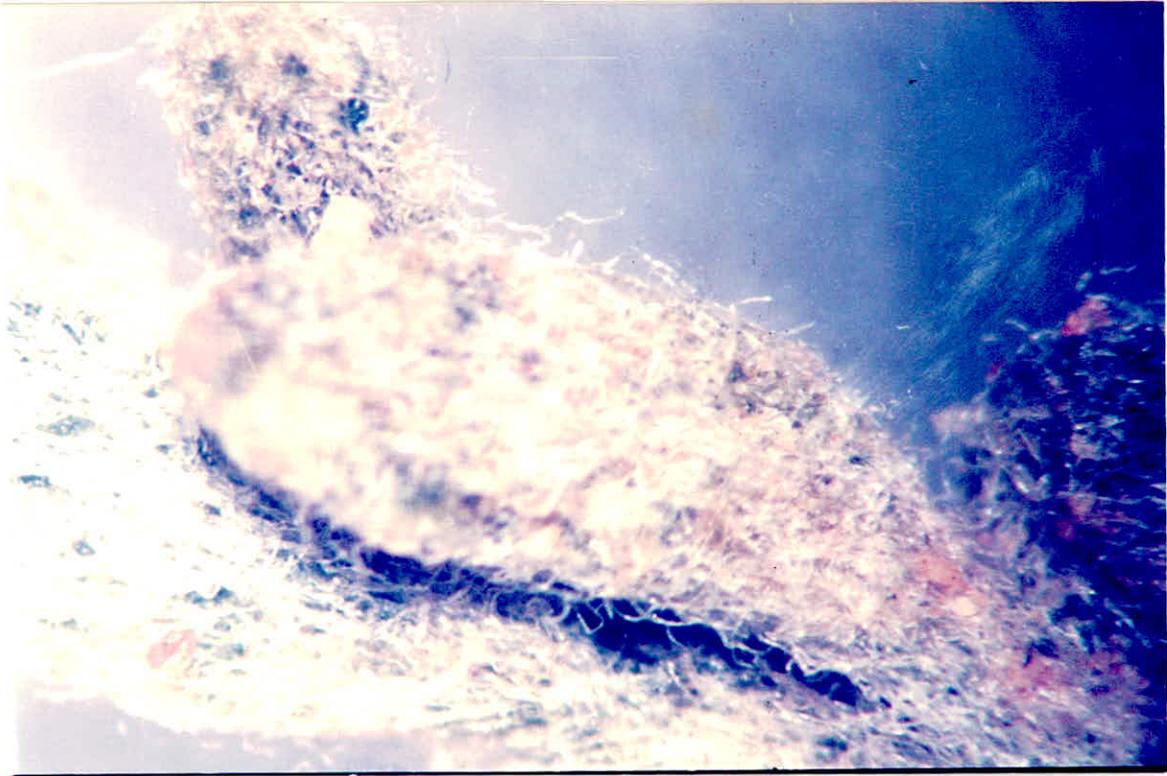


Figure 1 : Vue de haut des poils glandulaires de la feuille et de tige (Gr:10X).



Figure 2 : Vue de profil du bouton floral (Gr:10X).

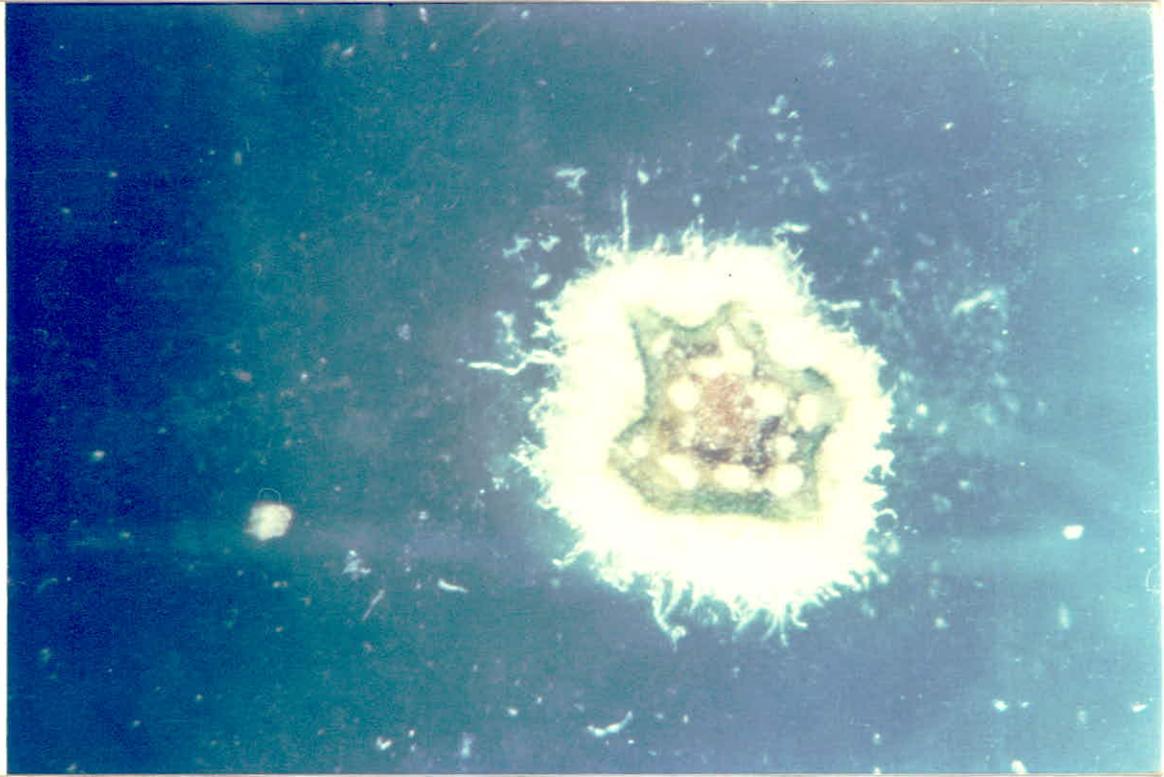


Figure 3 : Coupe transversale de la tige mettant en évidence l'importance de la couche des poils glandulaires (Gr :10 X).

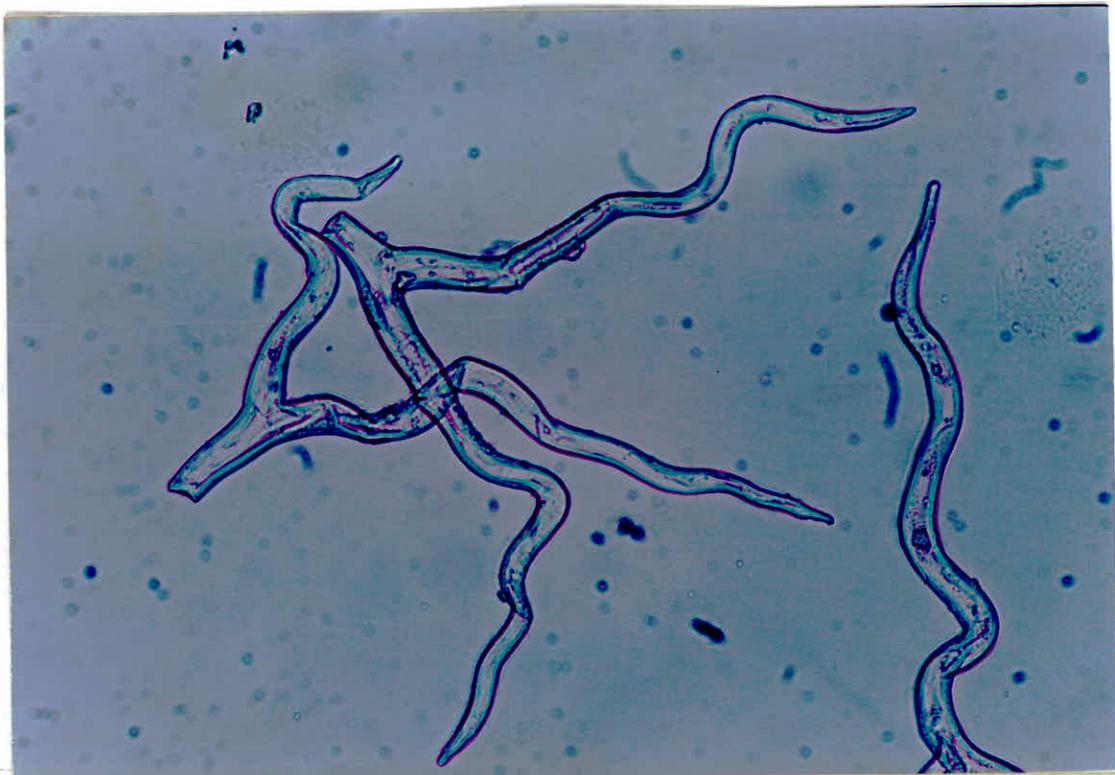


Figure 4 : Forme des poils glandulaires (Gr :80 X).

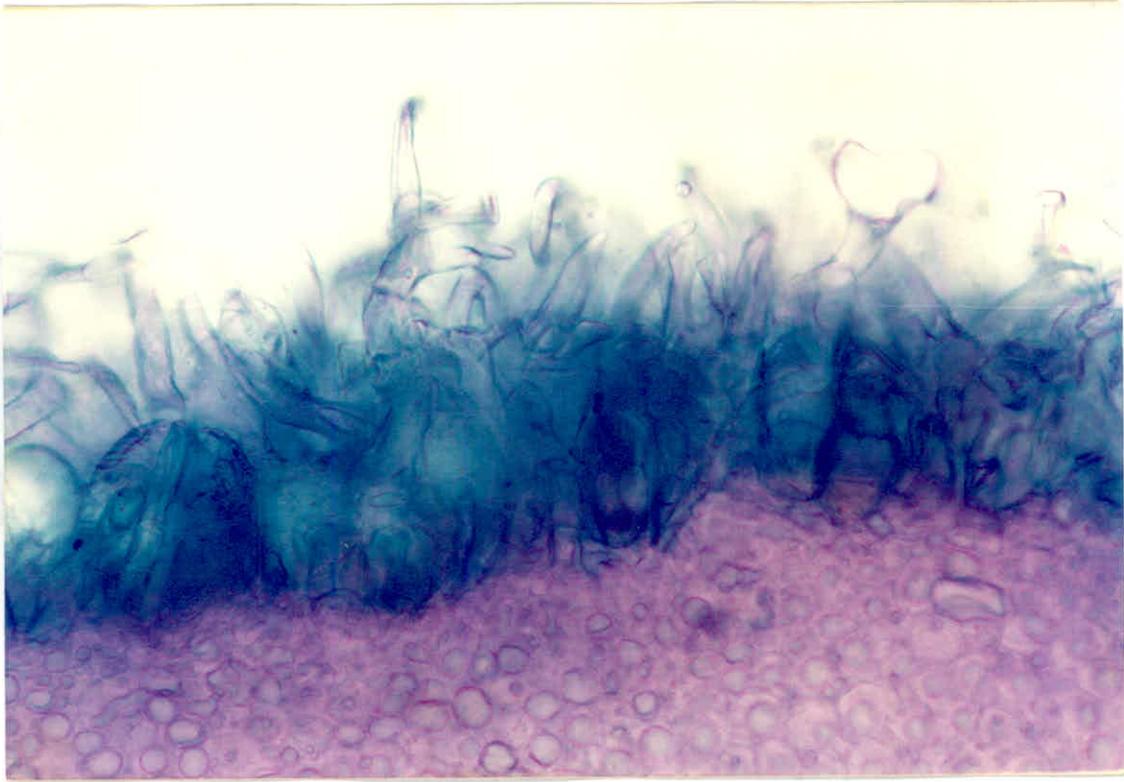


Figure 5 : Coupe transversale de la feuille (Gr:80 X).

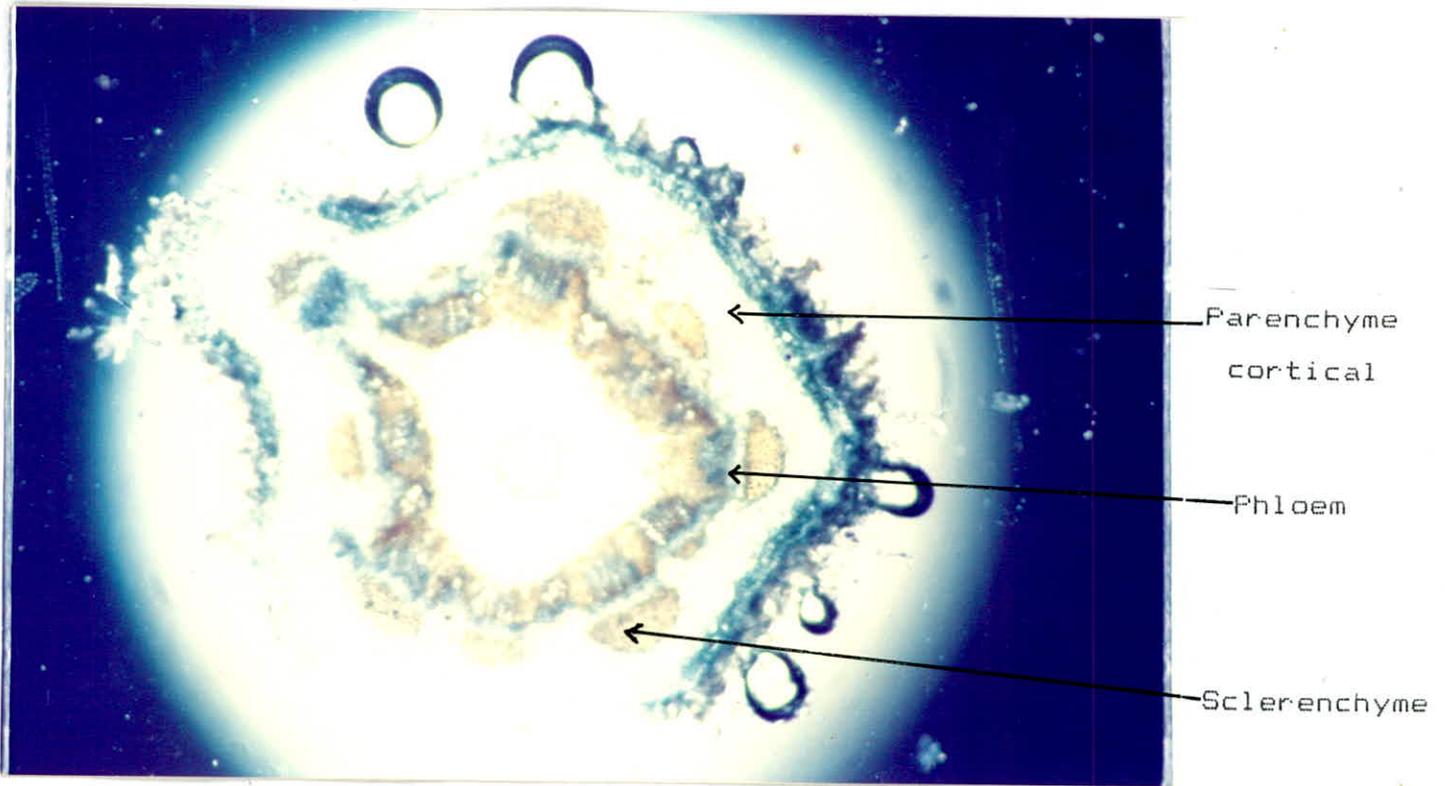


Figure 6 : Coupe transversale de la tige colorée au bleu de methyl (Gr: 12,8 X).

#### I-6 Travaux Anterieurs

L'A. judaïca. L. à été mentionné par les anciens auteurs arabes Ibn El Bitar [16] et DAWOOD El Antaki [17] et par Alfred Kaiser [18].

Les premiers travaux concernant la composition chimique de la plante sont publiés beaucoup plus tard.

Khafagy et Tosson [19] isolent un des principes amères de la plante: le judaïcin et Galal et Coll [20] examinent son action pharmacotoxicologique cardiaque et trouvent qu'il provoque une prolongation de l'intervalle P-R et renforce les contractions cardiaques.

En 1979, Karawya et Coll [9] publient leurs résultats sur l'étude analytique de l'huile essentielle extraite à partir de la plante d'Egypte par hydrodistillation à l'échelle laboratoire.

L'analyse par différentes techniques chromatographiques à savoir la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM), la chromatographie sur couche mince et la spectroscopie infra-rouge, leur a permis d'identifier les constituants cités dans le tableau 1.

Tableau 1: Constituants identifiés dans l'huile dans l'huile essentielle de l'Artemisia Judaïca [9].

Constituants	%	Constituants	%
α-Pinène	0,5	Camphre	3,0
Camphène	-	Bornyl-acétate	4,0
β-Pinène	0,3	borneol	4,0
Myrcène	0,5	Iso_Borneol	3,0
Δ <sup>1</sup> -Carene	0,4	Piperitone	40,0
Limonène	0,3	Sabinyl-acétate	0,2
Terpinène	1,0	Thymol	0,2
P_cymène	2,0	caryophyllène	6
Iso_artemisia cétone	1,5	S.elemène	3
Cuminyl alcool	15	Nerolidol + sesquiterpènes	6

Dans un travail ultérieur, les mêmes auteurs [21] publient les résultats de l'analyse de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L et des différentes fractions recueillies à partir de la colonne et par la chromatographie sur couche mince ce qui leur a permis d'identifier un nouveau constituant majeur le cinnamate d'éthyle en proportion élevée après la pipéritone identifiée précédemment comme étant le constituant majeur en proportion de 12 % d'une part et d'autre part les constituants suivants : l'hydrocarbure bicyclique Santène, l'hydrocarbure séquiterpénique Yalangène, le phénol Carvacrol, la cétone insaturée piperitenone et Thuyanol.

Dans le but d'obtenir de nouveaux produits naturels potentiellement actifs, Zalkowe et Coll [22] procèdent à

l'extraction de la plante séchée, cueillie dans le secteur de Santa Catherina du desert de Sinay par l'éthanol à 95 % et ils arrivent à isoler la piperitone, l'hydroxy-4-isophorone, les isomères cis et trans de l'hydroxy-4-piperitone et l'hydroxy-4-oxo triméthyl-2,5,5-cyclohexène-2 et les esters éthyliques des acides cinnamique et acétogénin- $\delta$ -truxirique, ainsi que les lactones sesquiterpéniques: la vulgarine et la tauremsine.

Plus tard, METWALLY et Coll [23] en effectuant une chromatographie sur colonne de l'extrait éthero-pétrolique des parties aériennes de la plante d'Egypte identifiant le cinnamate d'éthyle, l'pinène, la chrysanthénone, le camphre, la pipéritone, le verbénol et l'hydroperoxyde d'hydroxydavanone.

Dans la même période, SALEH M.A [24] étudie par CG/SM la composition de l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau de l'A. judaïca .L cueillie dans le désert ouest de l'Egypte et identifie 15 constituants parmi lesquels le cinnamate de méthyle, le benzoate d'éthyle de la davanone sont signalés pour la première fois dans l'huile essentielle de l'A. judaïca.1.

En 1986 EID [25] étudie l'extraction par  $\text{CH}_2\text{OH}/(\text{CH}_2\text{O})$ -éther de pétrole de l'A. judaïca.L cueillie à côte de la mer rouge en Egypte et identifie une lactone sesquiterpénique et un nouveau hydroperoxyde connu sous le nom de dihydrosantamarin [26].

Ulterieurement ABDALLA et COLL [27] ont entamé l'analyse chimique de la plante dans le but d'isoler les ingrédients responsables de l'activité spasmolytique de la plante et au cours de l'analyse ils ont pu isolé un flavone connu cirsimaritin (1,5,4-dihydroxy-6,7-dimethoxy flavone)[28,29].

## **II L'EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE**

Différentes méthodes sont mises en oeuvre pour l'extraction des huiles essentielles. Cette diversité est due à la variété des matières premières et à la sensibilité considérable de certains de leurs constituants; ce qui oblige à n'employer que des moyens peu violents sans intervention d'agents chimiques trop énergiques [30].

Le choix du procédé d'extraction varie selon la nature de la matière à traiter, sa richesse en essence et la fragilité de celle-ci aux températures élevées et à l'action de l'eau. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer : l'expression, l'enfleurage, la macération, la distillation et plus particulièrement l'entraînement à la vapeur [31].

#### II-1 L'entraînement à la vapeur d'eau

Le procédé d'entraînement des matières odorantes des plantes par distillation à la vapeur d'eau à pression atmosphérique est très ancien. Des éléments trouvés en Chine font penser que cette façon d'obtenir les huiles essentielles vient de ce pays.

Au cours des siècles, cette technique s'est répandue progressivement vers l'ouest en se perfectionnant.

Son développement industriel s'est fait en Europe et en particulier à Grasse . Les Grassois ont développé de nouveaux réacteurs et amélioré considérablement cette méthode [32].

L'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé d'usage pour l'extraction des huiles essentielles des végétaux étant donné que ses

constituants volatils ont une pression appréciable aux environs de 100°C et sont pratiquement immiscibles à l'eau, la vapeur peut les entraîner et de cette manière les isoler [33].

Ainsi ce procédé permet non seulement d'isoler les huiles essentielles à l'état pur mais encore il est celui qui tout en fournissant les meilleurs rendements permet avec un matériel et une main d'oeuvre relativement restreints de traiter de grandes quantités de matière à la fois et de produire par la suite à bon marché une quantité d'essence considérable [34].

#### II-1.1 Définition

L'entraînement à la vapeur d'eau est un processus de séparation des constituants d'un mélange qui est basé sur la différence de leur volatilité ou de leur tension de vapeur.

C'est une technique dans laquelle la vapeur d'eau est en contact direct avec le mélange à distiller. Essentiellement, il s'agit de vaporiser une substance en faisant passer de la vapeur d'eau dans un mélange d'eau et de cette substance.

La matière végétale est déposée sur un plateau perforé, placé à une certaine distance du fond de l'alambic. Le volume ainsi délimité est exempt d'eau.

La vapeur humide, saturée ou surchauffée produite par un générateur de vapeur et fréquemment à des pressions plus hautes que l'atmosphère, est introduite à travers un distributeur de vapeur en dessous de la charge, traverse la matière végétale et entraîne l'huile essentielle.

Les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont périodiquement évacuées afin d'éviter leur contact avec la plante.

Ainsi un système d'eau et d'huile forme un liquide à deux phases.

La pression de la phase vapeur est maintenue constante soit en reliant l'espace vapeur avec l'atmosphère soit par contrôle judicieux pour maintenir une pression réduite [33,35].

## II-1-2 Principe

Le principe sur lequel est basée cette opération a été mis en évidence par LIEBIG en 1832 et n'est en fait qu'une conséquence de la loi de DALTON sur le mélange des gaz et des vapeurs [30].

La loi de DALTON est applicable lorsque l'on peut considérer toutes les vapeurs présentes dans un mélange de vapeurs comme des gaz parfaits [36].

Le principe s'énonce de la manière suivante :

<< Tout se passe comme si chaque substance se vaporisait seule indépendamment de l'autre >>.

Ainsi la pression partielle de chaque substance est égale à sa pression de vapeur à la température d'ébullition.

$$P_e = P_e^{\circ} \quad (1)$$

$$P_l = P_l^{\circ} \quad (2)$$

$$\text{avec } P = P_e + P_l \quad (3)$$

où  $P_e^{\circ}$  : Pression de la vapeur de l'eau.

$P_e$  : Pression partielle de l'eau .

$P_l^{\circ}$  : Pression de vapeur du liquide.

$P_l$  : Pression partielle du liquide.

à une pression constante d'une ou quelques atmosphères il est justifié de considérer que la phase vapeur obéit à la loi des gaz parfaits .

Il en résulte que la composition de la phase vapeur est déterminée par application de la loi de DALTON .

$$Y_e = P_e/P = P_e^{\circ}/p \quad (4)$$

$$Y_l = P_l/P = P_l^{\circ}/P \quad (5)$$

où  $Y_e$  : Fraction molaire de l'eau.

$Y_l$  : Fraction molaire du liquide.

avec  $0 < Y < 1$ .

La composition de la phase vapeur est donc indépendante de la composition de la phase liquide et reste constante tant que les deux constituants sont présents dans la phase liquide [33].

En rappelant ultérieurement que selon la loi des gaz parfaits, le nombre de moles (n) de chaque constituant en phase gazeuse est

proportionnel à sa tension de vapeur ainsi cette composition formée d'un mélange liquide à deux phases dépend des pressions de vapeur partielles de ces constituants purs .Ainsi nous avons :

$$W_e/W_l = (P_e^o/P_l^o) \cdot (M_e/M_l) \quad (6)$$

où  $W_e$  : Masse d'eau .

$W_l$  : Masse du liquide.

$M_e$  : Masse molaire d'eau.

$M_l$  : Masse molaire du liquide .

$P_e^o$  : Pression de vapeur de l'eau.

$P_l^o$  : Pression de vapeur du liquide.

En rappelant par ailleurs que  $P_e+P_l$  est égale à la pression extérieure,il sera possible lors de la distillation de modifier partiellement le rapport (eau/liquide),ou plus précisément le cas qui nous intéresse (eau/huile ),dans le condensat en changeant la pression de travail,la température de l'appareil s'ajustant automatiquement à celle d'ébullition du mélange .

### II-1-3 Modes de récupération de l'huile essentielle.

Le mode de récupération d'huiles essentielles à partir des cellules de la plante durant l'entraînement à la vapeur d'eau peut s'effectuer de deux manières : Soit par osmose ,soit par diffusion libre de la masse végétale .

Quand deux substances ne sont pas séparées par un diaphragme le terme diffusion libre est utilisé.

La diffusion à travers une membrane perméable est appelée OSMOSE. Notons que le diaphragme peut posséder une perméabilité sélective ou totale. Lors de la distillation de la plante, la vapeur surchauffée ne pénètre pas les cellules de la membrane sèche. Seule la vapeur humide ou saturée peut libérer l'huile volatile contenue dans ces cellules. Cependant une vapeur surchauffée peut pénétrer une plante sèche à condition de la détruire en poudre et par conséquent de détruire ces murs.

En accord avec VON RECHENBERG, seul le phénomène d'osmose limité aux huiles volatiles peut prendre place aux températures ordinaires.

A la température d'ébullition de l'eau, une partie des huiles volatiles se dissolvent dans l'eau présente à l'intérieur des glandes.

Cette solution eau-huile s'insinue par osmose, à travers les membranes gonflées et finalement atteint la surface extérieure où l'huile est vaporisée au contact de la température élevée régnant dans la cucurbit.

La vapeur d'eau pénètre les membranes ainsi perméables afin de remplacer l'huile vaporisée et va servir de solvant à une autre quantité d'huile contenue dans la cellule pour former une solution eau-huile.

Le processus se poursuivra ainsi jusqu'à ce que toutes les substances volatiles aient été extraites des glandes et entraînées par la vapeur.

Dans le cas de l'osmose, la vitesse de récupération est très lente de sorte que le procédé de distillation est loin d'être économique, à la différence de la diffusion libre. Cette dernière se manifeste lorsque la masse végétale est préparée convenablement en brisant les parois cellulaires. Ceci conduit à un rendement d'extraction, dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau, en huile bien plus important tel qu'il a été montré par GOKHALE et MASADA dans une étude à l'échelle industrielle sur des grains d'aneth odorant [37,38].

Les différentes volatilités et solubilités des composants de l'huile n'influent pas beaucoup sur sa vitesse de vaporisation lors de l'hydrodistillation de la plante.

Si l'assomption de VON RECHENBERG est correcte, les constituants de l'huile contenue dans les tissus de la plante dont les températures d'ébullition ainsi que les solubilités dans l'eau sont élevées, distillent avant les constituants à basses températures d'ébullition et solubilités dans l'eau.

Cela a été justifié par TELLER [39] lors de l'hydrodistillation de grains de carvi au cours de laquelle les fractions oxygénées les moins volatiles distillaient avant les hydrocarbures. KOEDAM [40,41] constatait le même phénomène sur l'huile essentielle d'aneth; le limonène hydrodistille après son analogue oxygéné, le carvone; alors que leurs températures d'ébullition sont respectivement de 177 et 230 °C, ce qui peut être expliqué par le fait que la plus grande partie de l'huile n'arriverait à la surface qu'après une étape de diffusion à travers une épaisseur du tissu végétal [38].

Le processus de diffusion a une cinétique lente et influencerait de façon partielle ou totale la cinétique d'hydrodistillation.

Ainsi les constituants oxygénés plus solubles dans l'eau que les hydrocarbures ont une vitesse de diffusion plus grande . En conséquence ,la vitesse d'hydrodistillation dépend de leurs facteurs : l'hydrodiffusion et l'évaporation .

Si le facteur hydrodiffusion constituait l'étape cinétique lente du procédé d'hydrodistillation ,l'ordre de sortie des composés de l'huile essentielle,serait dicté par leur polarité et non par leur volatilité.

Dans le cas des composés terpéniques moins volatils, aucun des deux facteurs cinétiques évoqués précédemment ne serait négligeable et la cinétique d'hydrodistillation ferait alors intervenir la vitesse d'hydrodiffusion et la vitesse de vaporisation [42].

#### II-1-4 Effet de l'hydrolyse

Lors de la distillation de la plante, en présence d'eau et particulièrement à température élevée, il y'a naissance du phénomène d'hydrolyse où les esters tendent à réagir avec l'eau pour former les parents d'acides et d'alcools.

Deux faits caractéristiques sont importants pour la détermination de l'effet de ces réactions durant la distillation.

Etant donné que les réactions ne sont pas complètes du fait que seule une partie de l'ester réagit donc quand l'équilibre est atteint, il y'aura présence dans le système d'esters, d'eau d'alcools et d'acides de la même manière que si au départ seuls les acides et les alcools étaient présents. Une seconde caractéristique importante attribuée à ces réactions d'hydrolyse réside dans la possibilité de la mesure de leurs vitesses étant donné que les réactions ne se font pas instantanément mais dépendent du temps de contact entre l'huile et l'eau.

#### II-1-5 Effet de la chaleur

Il a été constaté que la température de la vapeur d'eau traversant la charge dans l'appareillage varie au cours de la distillation de l'huile à la différence de la pression (atmosphérique, excessive), qui peut être sélectionnée à bien.

Elle est faible au début de l'opération et la vapeur ne peut entraîner que les constituants très volatils.

Ensuite, elle augmente graduellement et les constituants à point d'ébullition élevé sont vaporisés. Ces derniers deviennent prédominants dans la vapeur et la composition de l'huile diffère de celle obtenue auparavant. Par conséquent, pour obtenir la meilleure qualité de l'huile, il est nécessaire de s'assurer durant la distillation que l'huile essentielle est maintenue à basse température et qu'elle soit amenée à haute température en un temps le plus court possible [43].

II-2 Definition de quelques parametres de l'extraction de l'huile essentielle de l'A.judaïca.l par entrainement à la vapeur d'eau.

Pour que l'extraction de l'huile essentielle soit menée rationnellement ,il est indispensable de bien connaitre les paramètres influençant le rendement en huile,afin de pouvoir les maitriser.

Parmi ces paramètres certains sont liés au procédé d'extraction,d'autres à la matière végétale elle même.

**Une approche des conditions optimales** de l'extraction de l'huile essentielle d'A.judaïca.L a fait objet d'une étude antérieure [44] .

L'optimisation réalisée par planification des expériences a concerné quatre des paramètres technologiques.

- La durée d'extraction ;
- La masse de la matière végétale à traiter;
- La vitesse de distillation;
- Le nombre des plateaux sur lesquels la matière végétale est répartie à l'intérieur de l'alambic.

En adoptant les conditions operatoires déterminées comme optimales dans le domaine exploré lors de cette étude,nous avons tenté de l'approfondir,en s'intéressant à d'autres paramètres susceptibles d'affecter le rendement en huile essentielle,en l'occurrence:

- La température du distillat,recueilli à la sortie du condenseur;

- Le mode et la durée du stockage;
- La période de végétation de la plante.

#### II-2-1 Le rendement en huile essentielle

Le rendement de l'huile essentielle est déterminé par le rapport de la masse d'huile extraite et la masse de la matière végétale absolument séchée.

où 
$$R = (m/m_0) \times 100 \quad (7)$$

- R : Le rendement de l'huile exprimée en % .
- m : La masse de l'huile essentielle (g).
- m<sub>0</sub> : La masse de la matière végétale (g).

#### II-2-2 La vitesse de distillation

La vitesse de distillation [45] est fonction du débit de distillat .Exprimée en %,elle represente le volume du distillat (l ou ml ) recueilli pendant une heure (ou une seconde) de distillation à partir d'un appareil ayant une capacité de 100l,et est donnée par la formule suivante :

$$v = (a \times 36 \times 10^4) / t \times V \quad (8)$$

où

- v : vitesse de distillation en % .
- a : volume de distillat (l).
- t : temps de distillation (s).
- V : volume de l'appareil de distillation (l).

La vitesse de distillation est fonction de celle d'hydrodiffusion [46] dont depend la cinétique d'hydrodistillation [42].

Elle determine le régime hydrodynamique du procédé et sa durée .Son augmentation accelere l'extraction de l'huile, située à la surface du végétal et diminue sa durée [13,43,47,48].

#### II-2-3 La durée d'extraction

La durée d'extraction de l'huile depend principalement de la localisation des glandes secretrices de l'huile esentielle dans la plante .

Ainsi les plantes à glandes endogenes necessitent un temps d'extraction long afin de pouvoir recuperer toute l'huile esentielle. Par contre l'extraction des plantes ayant des glandes exogenes est de courte durée.

#### II-2-4 Les courbes de distillation

Deux types de courbes de distillation sont generalement utilisés pour decrire la cinetique d'extraction de l'huile esentielle par entrainement à la vapeur d'eau.

#### II-2-4-1 Courbe totale

La courbe totale (figure 7 ) traduit la variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.

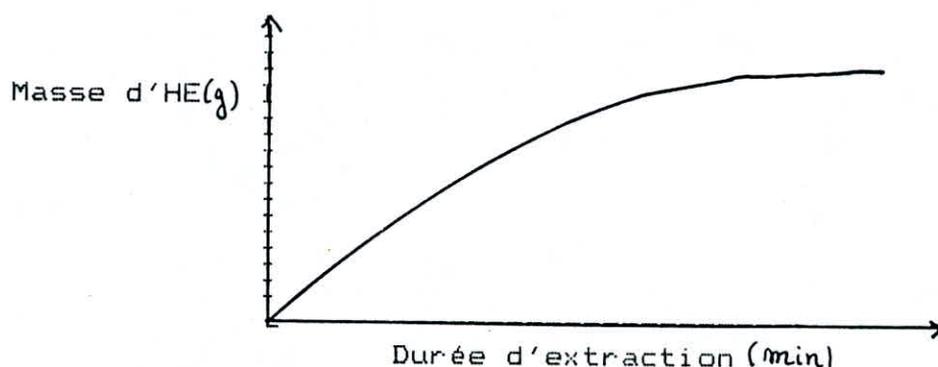


Figure 7 : Courbe totale .

Cette courbe est constituée de deux parties : une ascendante et l'autre presque parallèle à l'axe des abscisses .Ces deux parties illustrent les deux phases du processus d'entraînement de l'huile essentielle : la branche ascendante correspond à l'entraînement de l'huile située à la surface de la matière végétale, s'effectuant à grande vitesse, alors que la deuxième (le palier) traduit la prédominance du processus d'hydrodiffusion de l'huile essentielle située dans les dépôts endogènes vers la surface du végétal.

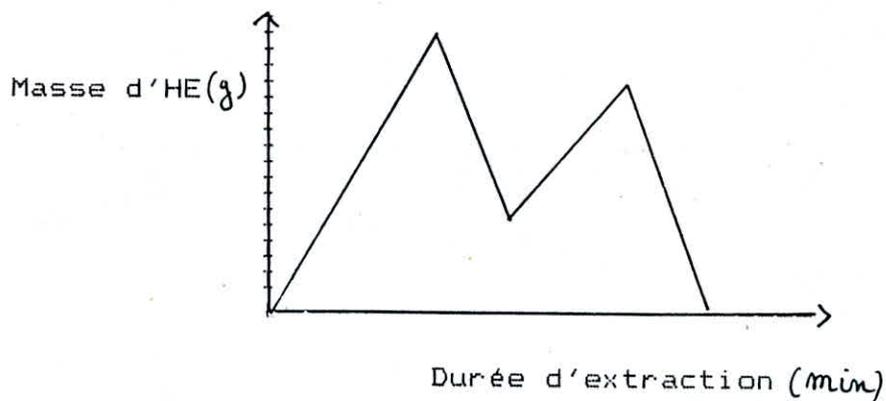
L'hydrodiffusion étant un processus très lent ,la variation de la masse de l'huile essentielle en fonction du temps est négligeable pendant cette phase.

Pendant cette période, la vitesse de distillation élevée provoque l'appauvrissement de la vapeur en huile essentielle.

Donc théoriquement la diminution de la vitesse de distillation doit conduire d'une part à une meilleure saturation de la phase vapeur par l'huile et d'autre part permet l'économie de la vapeur.

#### II-2-4-2 Histogramme

L'Histogramme (figure 8) traduisant la variation de la masse d'huile récupérée à des intervalles réguliers du temps, peut être tracé en adoptant un protocole expérimental, lequel consiste à recueillir à partir des fractions contenant les eaux de distillation et l'huile essentielle extraite pendant des intervalles réguliers du temps, une masse d'huile et un volume de distillat, tous deux mesurables après décantation.



Ce type de courbe caractérise la dynamique du processus d'extraction de l'huile et sa composition qualitative.

Si cette courbe fournit un maximum au début pour les courtes durées d'extraction, ceci indique que l'huile essentielle contient en grande proportion des hydrocarbures terpéniques. Dans le cas où le maximum n'est pas très élevé et apparaît vers le milieu de la courbe; l'huile essentielle est riche en dérivés oxygénés des terpènes.

Si la dernière partie de la courbe est très allongée, l'huile contient d'avantage des sesquiterpènes et d'autres composés peu volatils.

Enfin, cette courbe en plus de toutes les indications qu'elle fournit à propos de la composition de l'huile essentielle, permet de déterminer la fin du processus qui coïncide avec le point (le temps) pour lequel la courbe tend asymptotiquement vers l'axe des abscisses [45]

#### II-2-5 La température du distillat

La récupération complète de l'huile essentielle des eaux de condensation dépend de la température du distillat recueilli à la sortie du condenseur .

En augmentant la température de distillat, la densité de l'huile essentielle diminue plus rapidement que celle de l'eau et par conséquent la séparation est nettement meilleure, cependant la variation de la température du distillat est liée à la solubilité et l'évaporation des huiles essentielles dont il faut tenir compte pour le choix d'une température convenable [49].

II-2-5-1 La solubilité des huiles essentielles dans l'eau en fonction de la température.

Les huiles essentielles ne sont pas miscibles à l'eau et ne s'y dissolvent qu'en très faible proportion; cependant, malgré cette solubilité, elles communiquent à l'eau, après un contact plus ou moins prolongé; leurs odeurs plus au moins intenses.

Ainsi, il a été remarqué que les eaux de distillation des huiles essentielles tiennent en dissolution une partie de leurs constituants dont l'importance dépend qualitativement et quantitativement de la conduite de la distillation, de la décantation et plus particulièrement de la température du distillat [46,50].

La solubilité de l'huile essentielle dans l'eau est de deux types :

Colloïdale et moléculaire.

Dans certains cas elle passe par un maximum (rose, patchouli) ou par un minimum (menthe).

Dans d'autres cas elle augmente continuellement (basilic), ou bien reste constante dans un intervalle de température assez large.

Le minimum de solubilité est dû au fait que l'augmentation de la température provoque la diminution de la solubilité colloïdale jusqu'au moment où s'établit un équilibre entre la destruction des miscelles colloïdales et la solubilité moléculaire qui augmente avec

l'élevation de la température et à la température élevée elle prédomine .

La quantité de l'huile essentielle solubilisée ou émulsifiée dans les eaux de distillation, appelée huile secondaire, varie au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau; elle est maximale au début du processus.

L'huile secondaire peut représenter 1,5 à 95% de l'huile totale .

Ainsi ,il a été remarqué que l'eau de distillation de l'essence de roses par exemple,est très riche en alcool phényléthylique,auquel est due principalement l'odeur de la rose.

L'essence extraite de l'eau des fleurs de Jasmin et d'oranger contient des éléments odorants plus riches que la partie de l'essence non soluble dans l'eau.

Vue la proportion élevée des constituants solubilisés dans l'eau de distillation,leur récupération est absolument nécessaire dans certains cas,en l'occurrence pour les huiles très solubles dans l'eau [13,50].

Parfois,l'huile solubilisée contient une proportion élevée d'alcools,de dérivés carbonylés et peu d'esters et d'hydrocarbures [51,52,53,54] et est considérée de mauvaise qualité(menthe,lavande) [13].

II-2-5-2 L'évaporation des huiles essentielles en fonction de la température.

L'évaporation des huiles essentielles augmente avec l'élevation de la température, mais les pertes dues à l'évaporation sont négligeables (1 à 2%) par rapport à celles dues à la solubilité [51,53,47].

L'évaporation est maximale pendant les premières heures de l'action de la température. Les composés évaporés sont surtout les hydrocarbures et leurs dérivés volatils [13].

L'évaporation est souvent exprimée en  $g/m^2 h$ .

Les études faites sur l'évaporation des huiles essentielles à 20°C a permis de les classer en quatre groupes [49].

Groupe I	: huiles essentielles très volatiles	30 $g/m^2 h$
Groupe II	: huiles essentielles moyennement volatiles	30-10 $g/m^2 h$ .
Groupe III	: huiles essentielles peu volatiles	10-5 $g/m^2 h$ .
Groupe IV	: huiles essentielles non volatiles	< 5 $g/m^2 h$ .

II-2-6 Le mode et la durée du stockage de la plante

Parmi les matières premières des huiles essentielles: fleurs, feuilles, tiges, etc, il y'en a beaucoup qui ne peuvent pas être conservées et doivent par conséquent être traitées à l'état frais.

Si elles doivent être conservées en tas, elles ne tardent pas à entrer en fermentation et l'huile essentielle extraite est de mauvaise qualité .

Il y'a des plantes qui supportent parfaitement la dessiccation; mais elles fournissent toujours une huile essentielle de meilleure qualité si elles sont distillées à l'état frais, comme par exemple la menthe poivrée.

La dessiccation peut avoir sa raison d'être en tant qu'elle entraîne une diminution de la teneur en eau ; mais cet avantage ne parait pas compenser la perte de qualité qui en résulte .

Enfin un grand nombre de plantes peuvent être déssechées et conservées longtemps sans altération, ce qui permet de les transporter au loin pour l'extraction des huiles essentielles . Comme il a été montré, il n'ya pas de règle générale pour le mode de conservation des plantes aromatiques : il faut connaître le caractère de chacune et la traiter en conséquence.

Cette manière de se comporter des plantes aromatiques est d'abord déterminée par la plus ou moins grande facilité d'oxydation de leurs huiles essentielles et de leur volatilité.

En effet, si les huiles essentielles sont contenues dans des glandes endogènes et si elles sont peu solubles dans l'eau, les plantes qui les renferment peuvent être déssechées et conservées pendant longtemps sans inconvénient.

Lors du sechage des plantes aromatiques, il été constaté une augmentation ou une diminution du rendement de l'huile essentielle.

La couleur de l'huile extraite des plantes séchées devient sombre, la densité et l'indice de réfraction augmentent.

Les végétaux qui peuvent être traités complètement secs sont ceux qui possèdent des sites endogènes. Lors du séchage leurs composés aromatiques sont conservés et dans certains cas, il est observé même une augmentation de l'huile essentielle [49,50].

Un autre facteur qui doit être pris en considération lors du stockage et qui peut influencer le rendement de l'huile essentielle est la durée pendant laquelle la plante doit être stockée.

#### II-2-7 La période de végétation de La plante

Le rendement et la qualité de l'huile essentielle dépendent de la qualité et de la quantité de l'huile essentielle dans la matière végétale au moment de la cueillette.

La période de la cueillette de la matière végétale influence considérablement le rendement et la qualité de l'huile essentielle. La maturité technologique ne coïncide pas obligatoirement avec la maturité botanique du végétal.

Ainsi pour certaines plantes la période optimale de la cueillette est celle de boutonisation ou du début de floraison pour les végétaux fleurs pendant la floraison [49].

Charabot et Coll ont fait une longue série d'expériences pour déterminer l'influence exercée par la période de la végétation sur la teneur dans l'huile essentielle de ses différents constituants.

Ainsi ils trouvent que pour l'huile essentielle de Bergamote, la teneur en terpènes et en éthers augmente avec le degré de maturation des fruits, tandis que le linalol diminue considérablement, les acides faiblement et que la teneur en limonène et dipentène reste constante. Par contre, l'huile essentielle de Lavande est d'autant plus avancée dans son développement. Pour la menthe, au fur et à mesure que les parties vertes de la plante se développent, l'étherification et l'oxydation du menthol en menthone dans les fleurs se poursuivent.

Enfin, il a été remarqué que les fruits mûrs fournissent une huile essentielle de qualité supérieure à celle des fruits verts [50].

### II-3 Description de l'appareillage ( FIG 9)

L'installation d'extraction est composée de trois parties essentielles: la génératrice de vapeur ou chaudière, le distillateur ou alambic et enfin le condenseur et le receveur de condensats.

#### II-3-1 La chaudière ou génératrice de vapeur

La chaudière réalisée [55] se présente sous la forme d'un bac parallélépipédique surmonté à sa partie supérieure d'une sortie de vapeur commandée par une vanne et d'une soupape de sécurité [56]. Le niveau d'eau de la chaudière est contrôlé au moyen d'un tube en verre fixé le long de la paroi latérale externe du bac. Le chauffage est réalisé par une série de rampes à gaz placées au dessous du bac.

Enfin, dans un souci de minimiser les pertes de chaleur par conduction et convection naturelle, toutes les faces du bac sont recouvertes de plaques d'amiante.

#### II-3-2 Le distillateur ou Alambic

Le distillateur sert avant tout, de récipient recevant la charge de matière végétale et dans lequel se déroule l'opération d'entraînement à la vapeur de l'huile essentielle.

Il comprend deux parties essentielles :

- La partie cylindrique appelée cucurbite ou "porte-bagages".

- La partie tronc conique appelée "chapiteau " se prolonge à sa partie supérieure par une conduite nommée "col de cygne".

La cucurbite possède une double paroi ,chauffée à la vapeur afin d'y minimiser la condensation des vapeurs.

Des plateaux perforés permettant une meilleure repartition de la matière végétale peuvent être inserés à l'intérieur de l'alambic.

Arrivant de la chaudière,la vapeur d'eau est introduite au fond de l'alambic à travers un distributeur.

La liaison entre la cucurbite et le chapiteau est assurée par une bride ,munie d'un joint étanche en caoutchouc.

### II-3-3 Le condenseur et receveur de condensats.

Le condenseur est un échangeur de chaleur ayant pour principal rôle de convertir toute vapeur en liquide .

Il permet le refroidissement et la condensation des vapeurs ,venant de l'alambic.

C'est un bac cylindrique en cuivre ,muni d'un serpentín de surface d'échange suffisante pour condenser totalement les vapeurs circulant à contre-courant de l'eau de refroidissement .

Enfin le receveur de condensats,dans notre cas,consiste en une serie de bouteilles de deux litres interchangeable.

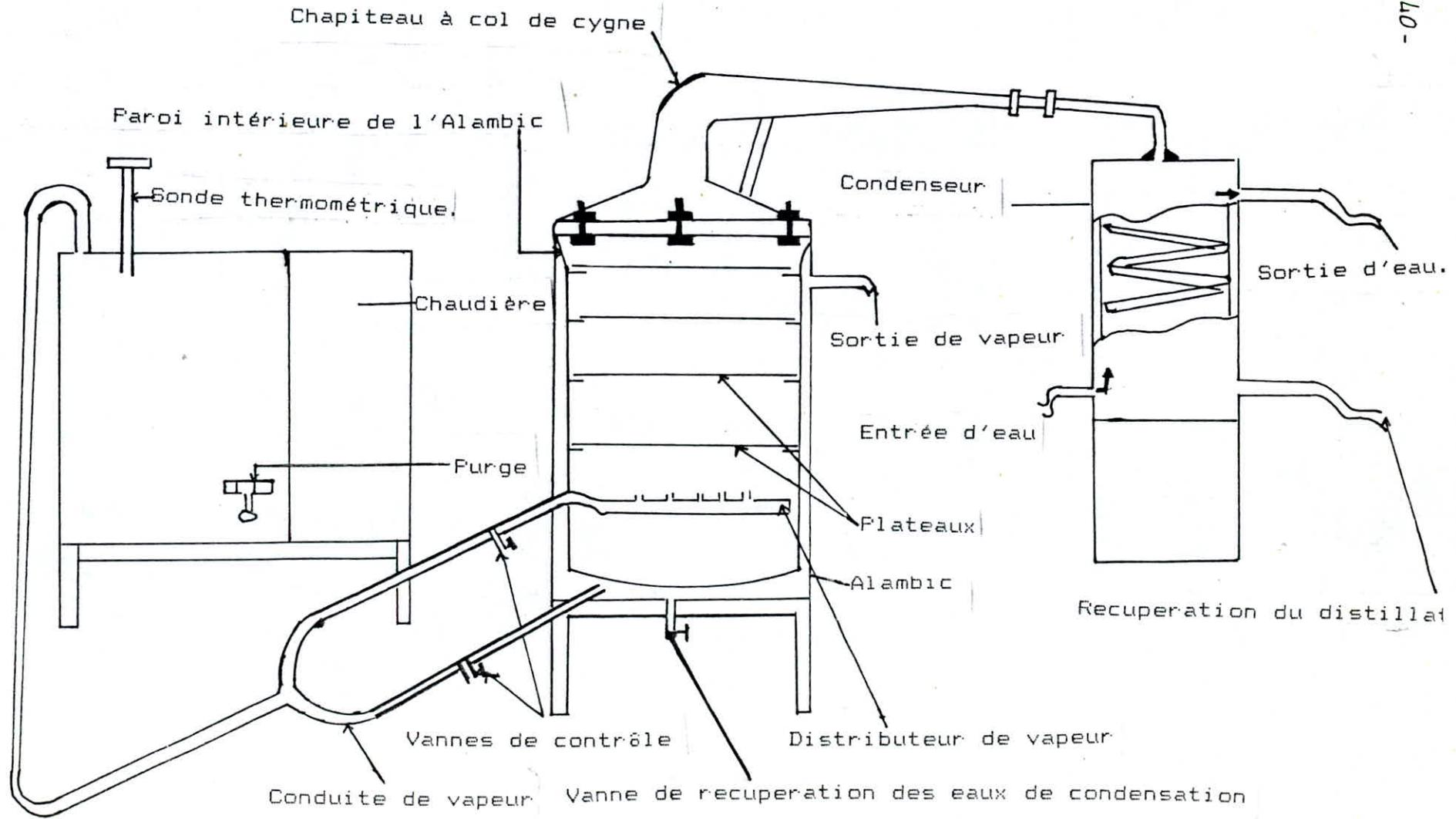


Figure 9 : Appareil de distillation.

#### II-4 Protocole experimental

Tous les essais d'extraction de l'huile essentielle ont été réalisés dans les conditions déterminées expérimentalement comme optimales lors d'une étude antérieure [44], notamment:

- masse de la matière végétale	1000g
- Vitesse de distillation	5%
- Nombres de plateaux	2
- Durée d'extraction	2h
- Temperature de distillat	20°C sauf pour les essais permettant l'étude de l'influence de ce paramètre

La matière végétale est introduite dans l'alambic et répartie uniformément sur deux plateaux. Après la fermeture de l'alambic, la vapeur est envoyée dans la double paroi.

Dés que celle-ci est chauffée, la vapeur est introduite dans l'alambic à l'aide du distributeur de vapeur. Les vapeurs sortant de l'alambic chargées de l'huile sont refroidies, condensées et récupérées à la sortie du condenseur dans un récipient.

Le récipient est changé chaque quart d'heure. Ainsi les fractions de l'huile sont récupérées à des intervalles de 15 minutes.

L'huile essentielles est relarguée par addition de NaCl et séparée des eaux de distillation par décantation dans des ampoules à décanter.

Le taux d'humidité de la matière végétale est déterminé avant chaque essai d'extraction par la méthode du xylène [13].

Pour chacun des essais un échantillon représentatif a été utilisé.

L'Artémisia judaïca.L, objet de cette étude a été cueillie aux environs de l'Oued Azemzi, situé à 15 km Sud de Tamanraset. Un échantillon de la plante a été identifié à l'herbarium de l'Institut National d'Agronomie comme étant celui d'A. judaïca.L

II-5 Etude de l'influence de la température du distillat sur le\* rendement de l'huile essentielle.

Afin de pouvoir étudier l'influence de la température du distillat sur le rendement en huile essentielle; des essais préliminaires consistant à déterminer la variation de la solubilité et de l'évaporation de l'huile essentielle en fonction de la température, ont été réalisés à l'échelle de laboratoire.

II-5-1 Détermination de la variation de la solubilité de l'huile dans l'eau en fonction de la température

La détermination de la variation de la solubilité de l'huile essentielle dans l'eau a été effectuée suivant un mode opératoire proposé par Gueorguiev [57].

Dans une ampoule à decanter, sont mélangés 3g d'huile essentielle et 150 ml d'eau. Après l'agitation rigoureuse pendant 2 à 3 minutes, l'ampoule est placée dans un bain thermostaté à une température fixe (20, 30, 40, 50 et 60 °C) pendant 2 heures.

Après décantation, l'huile essentielle est séparée et l'eau est extraite à l'éther. L'huile solubilisée est récupérée dans un tube à essai pesée après l'évaporation de l'éther.

Resultats:

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.

La masse de l'huile solubilisée (HE") à une température donnée est la moyenne de 2 à 3 essais répétitifs. La solubilité S de l'huile essentielle est exprimée en mg de l'huile dans 100 ml de l'eau.

Sur la base des résultats du tableau 2, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure 10 .

La courbe ainsi tracée est une parabole donnant un minimum de solubilité à une température de 30°C.

Pour l'huile essentielle de l'A judaïca.L, donc un équilibre entre la destruction des miscelles colloïdales et la solubilité moléculaire s'établit à une température de 30°C

#### II-5-2 Détermination de la variation d'évaporation de l'huile en fonction de la température.

Les essais de détermination de la courbe d'évaporation de l'huile essentielle de l'A.judaïca.L ont été réalisés en adoptant le mode opératoire suivant : [57]

1 g d'huile essentielle est introduite dans une boîte de PETRI ( $\phi = 3,5\text{cm}$  et  $h=3\text{cm}$ ).

La boîte sans le couvercle est placée dans un bain thermostaté à une température fixée (20,30,40,50 et 60 °C) pendant 2 heures.

Après que les 2 heures soient écoulées, la boîte de PETRI est pesée et la masse de l'huile évaporé est déterminée.

Pour chaque température, deux essais en parallèle sont effectués.

#### II-5-2 Resultats et Discussion

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3

La masse de l'huile essentielle évaporée (HE évaporée) est la moyenne de 2 essais répétitifs.

L'évaporation (E) est exprimée en g de l'huile essentielle par unité de surface ( $m^2$ ) pendant une heure.

Tableau 2 : Variation de la solubilité dans l'eau de l'huile essentielle de l'A. judaïca.L en fonction de la température.

Température (°C)	20	30	40	50	60
HE" (g)	0.1094	0.0904	0.1435	0.2410	0.3945
S (mg/100ml d'eau)	72.93	60.27	95.67	160.67	263.00

Tableau 3 : variation de l'évaporation de l'huile essentielle de l'A. Judaïca .L en fonction de La température.

Température (°C)	20	30	40	50	60
HE évaporée (g)	0.0178	0.0479	0.0956	0.1425	0.22
E (g/m h) <sup>2</sup>	9.25	24.90	49.68	74.06	117.40

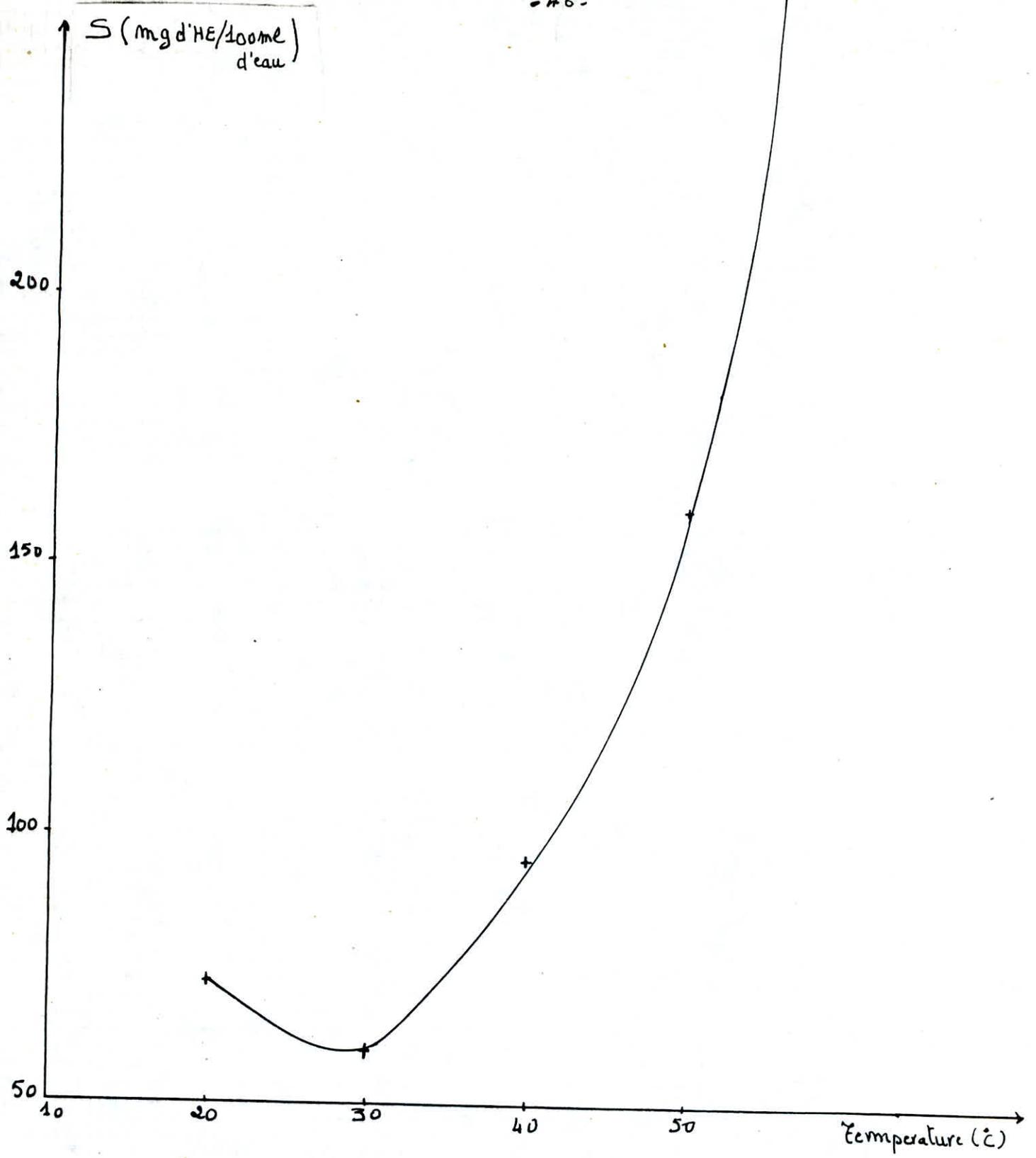


Figure 10 : Variation de la solubilité de l'huile essentielle de l'A. judaïca.L dans l'eau en fonction de la température.

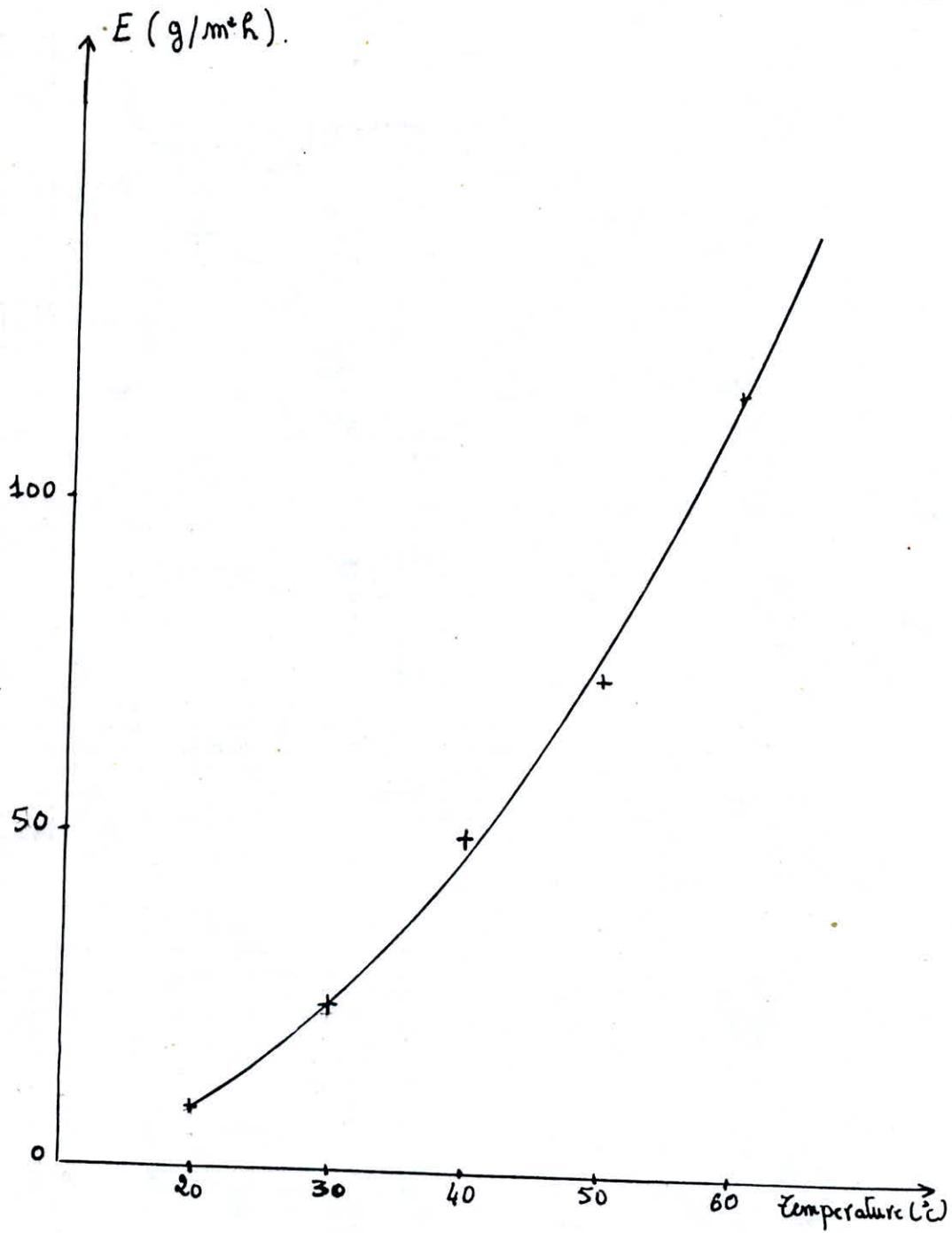


Figure 11 : Variation de l'évaporation de l'huile essentielle de l'*A. judaica*.L en fonction de la température.

Les résultats du tableau 3 montrent que l'évaporation de l'huile augmente avec l'élévation de la température. La variation de l'évaporation en fonction de la température suit une branche parabolique (figure 11).

La comparaison de l'évaporation de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L à 20°C (9,25 g/mh) avec les données bibliographiques permet de classer cette huile dans la catégorie des huiles peu volatiles

paragraphe (II.2.5.2).

L'étude de la solubilité et de l'évaporation de l'huile essentielle en fonction de la température nous a permis d'envisager une amélioration du rendement en huile pour une température de distillat de 30 au lieu de 20°C.

En effet à cette température, la solubilité est minimale et l'évaporation n'est pas très élevée.

II-5-3 Extraction de l'huile essentielle réalisée à différentes températures du distillat

Pour confirmer les résultats obtenus nous avons procédé à l'extraction :

- Des échantillons de la plante fraîche de février en fixant la température du distillat respectivement égale à 20,35,45°C.
- Des échantillons de la plante fraîche d'avril en fixant la température du distillat respectivement égale à 20,35°C.

L'huile obtenue par décantation a été récupérée à part (huile primaire :HE').

Les eaux de distillation ont été extraites (seulement pour les échantillons de plante fraîche de février );à l'éther afin de récupérer l'huile solubilisée appelée huile secondaire (HE").

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Remarque

Vue la non disponibilité d'un régulateur de température du distillat,celle-ci n'a pas pu être maintenue rigoureusement fixe à 30 et 40°C respectivement .

Ainsi,les essais d'extraction à ces températures ont été réalisés dans les intervalles respectifs : 30-35 et 40-45°C.

Tableau 4: Rendement de l'huile primaire et secondaire, extraite pour différentes températures du distillat.

Lot de la plante	Température du distillat (°C)	HE' (g)	HE'' (g)	Taux d'humidité (%)	Rendement en huile primaire (%)	Rendement en huile secondaire (%)
FEVRIER 90	20	9,3803	0,3743	33,93	1,42	0,060
	35	10,7534	0,0425	33,93	1,63	0,006
	45	4,9271	0,9197	33,93	0,75	0,140
AVRIL 90	20	2,3351	-	10,98	0,26	-
	35	2,6132	-	8,98	0,29	-

#### II-5-4 Resultats et discussion

Les resultats du tableau 4 illustrent l'influence de la température du distillat sur le rendement de l'huile essentielle .

Pour la plante de fevrier, le rendement maximal 1,623 % obtenu pour la température du distillat de 35°C est de 13% supérieur à celui obtenu pour la température du distillat à 20°C. L'augmentation de la température à 45°C provoque une brusque diminution du rendement, laquelle semble être due principalement à l'augmentation de la solubilité de l'huile dans les eaux de distillation.

En effet le rendement de l'huile secondaire est le plus élevé à cette temperature et est minmale à 35°C .

De la même manière, pour la plante d'avril, un rendement plus élevé est obtenu pour la température de 35°C et où il est de 10,3% supérieur à celui obtenu pour pouh la température du distillat à 20°C.

Les resultats de essais sont en accord avec ceux observés lors de la détermination des courbes de la solubilité et d'évaporation.

Ceci nous amène à recommander la température de 30 à 35°C pour le distillat recupéré à la sortie du condenseur pendant l'extraction de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L par entraînement à la vapeur d'eau.

Ceci éviterait aussi un traitement supplémentaire des eaux de distillation en vue de récupération de l'huile essentielle solubilisée.

II-6 Etude de l'influence du mode et de la durée du stockage de la plante sur le rendement de l'huile essentielle.

II-6-1 Protocole experimental

Pour l'étude de l'influence de ce parametre en huile essentielle, nous avons effectué l'extraction des echantillons de l'A. judaïca. L, ayant subi trois modes de stockage :

- Etalée à l'abri du soleil ;
- Etalée au soleil;
- Conservée dans des sacs en toile.

Deux lots de la plante qui ont été utilisés lors de cette etude:

L'un cueilli en fevrier 90 et l'autre en avril 90.

Après un echantillonnage du lot de la plante fraiche cueillie en fevrier, 5 echantillons ont été réservés: un a été extrait de suite, les autres ont subi:

- Un stockage à l'abri du soleil pendant 10 et 20 jours respectivement.
- Un stockage au soleil pendant 10 et 20 jours respectivement.

L'extraction des echantillons stockés a été menée pendant 2 heures.

Pour la plante d'avril, un echantillon a été extrait de suite (essai de référence ), les 2 autres ont été stockés dans des sacs en toile pendant 10 et 20 jours respectivement.

II-6-2 Resultats et discussion

En utilisant les données du tableau 5 , nous avons tracé les courbes cinétiques totales, traduisant la variation de la masse de l'huile essentielle, recueillie en fonction de la durée

Tableau 5: Variation du rendement en huile essentielle en fonction du mode et de la durée du stockage de la plante.

Lot de la plante	Mode de stockage	Durée du stockage (jour)	Masse de l'huile essentielle recueillie toutes les 15 min (g)							Masse de l'huile essentielle (g)	Taux d'humidité de la plante (%)	Rendement de l'huile essentielle (%)	
			15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'				120'
Fevrier 90	Plante Fraiche		0.5602	1.3012	3.9339	2.6758	0.5539	0.1605	0.1217	0.0671	9.3803	33.93	1.42
	Etalée a l'abri du soleil	10	0.3506	4.395	1.6979	0.1271	0.1902	0.0876	0.1081	0.1528	7.1093	17.46	0.86
		20	0.2996	1.279	0.5626	0.2293	0.0217	0.016	0.0116	0.0126	2.4324	10.98	0.27
	Etalée au soleil	10	0.4061	1.1743	0.3175	0.0859	0.0915	0.1539	0.8485	0.5453	3.623	11.98	0.41
		20	2.1944	2.2042	1.3915	0.4251	0.5792	1.2268	0.5991	0.0447	8.6650	4.99	0.91
	Avril 90	Essai de référence		0.4451	1.1341	0.3493	0.1345	0.1300	0.0361	0.0386	0.0674	2.3351	10.98
En tas dans des sacs en toile		10	1.3194	0.8197	0.1903	0.1785	0.1639	0.0211	0.0928	0.0796	2.8653	10.48	0.32
		20	0.4449	0.1631	0.0848	0.1376	0.0989	0.0833	0.2288	0.2821	1.5235	9.481	0.17

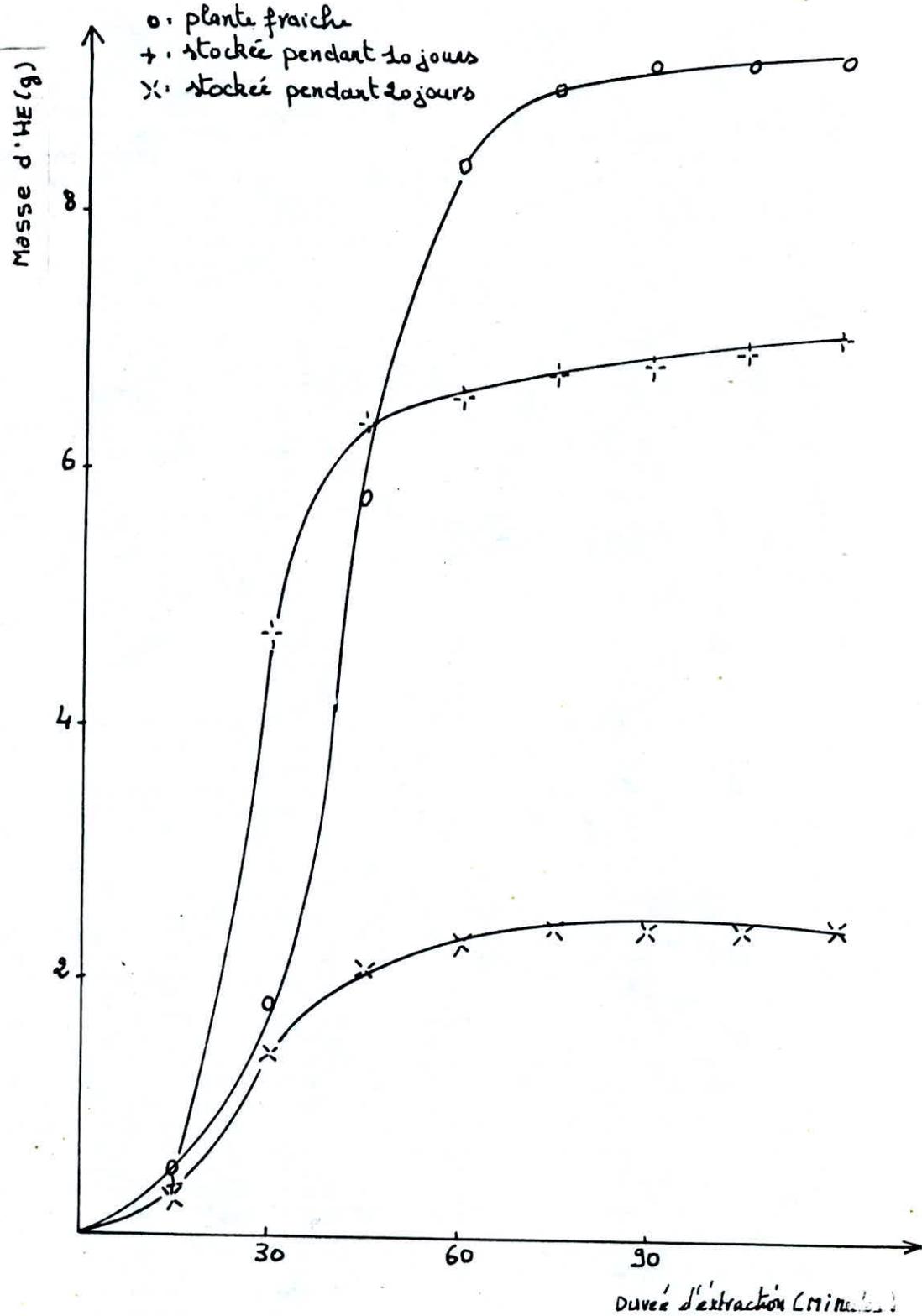


Figure 12 : Variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction de la plante stockée à l'abri du soleil.

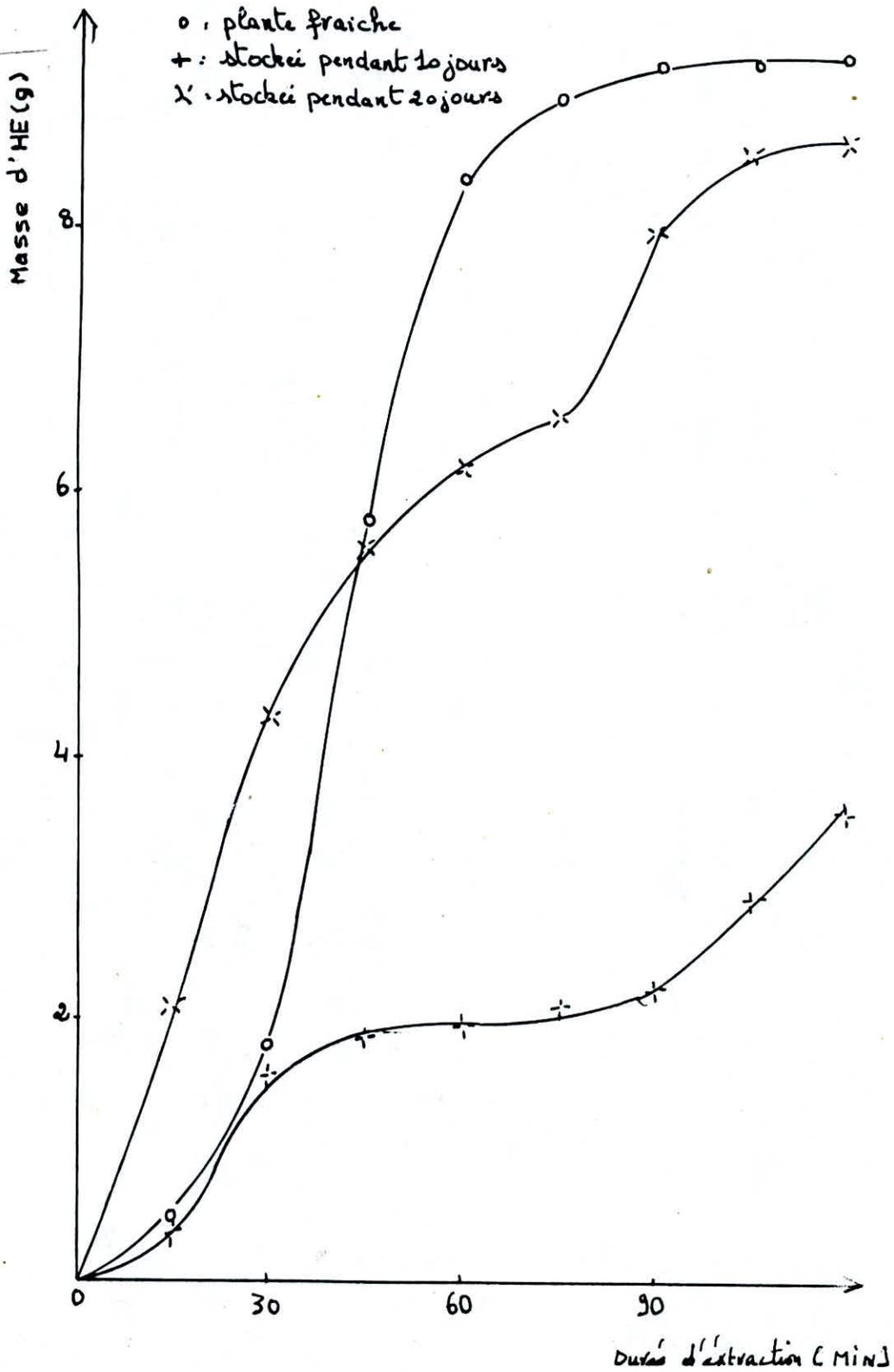


Figure 13 : Variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction de la plante stockée au soleil.

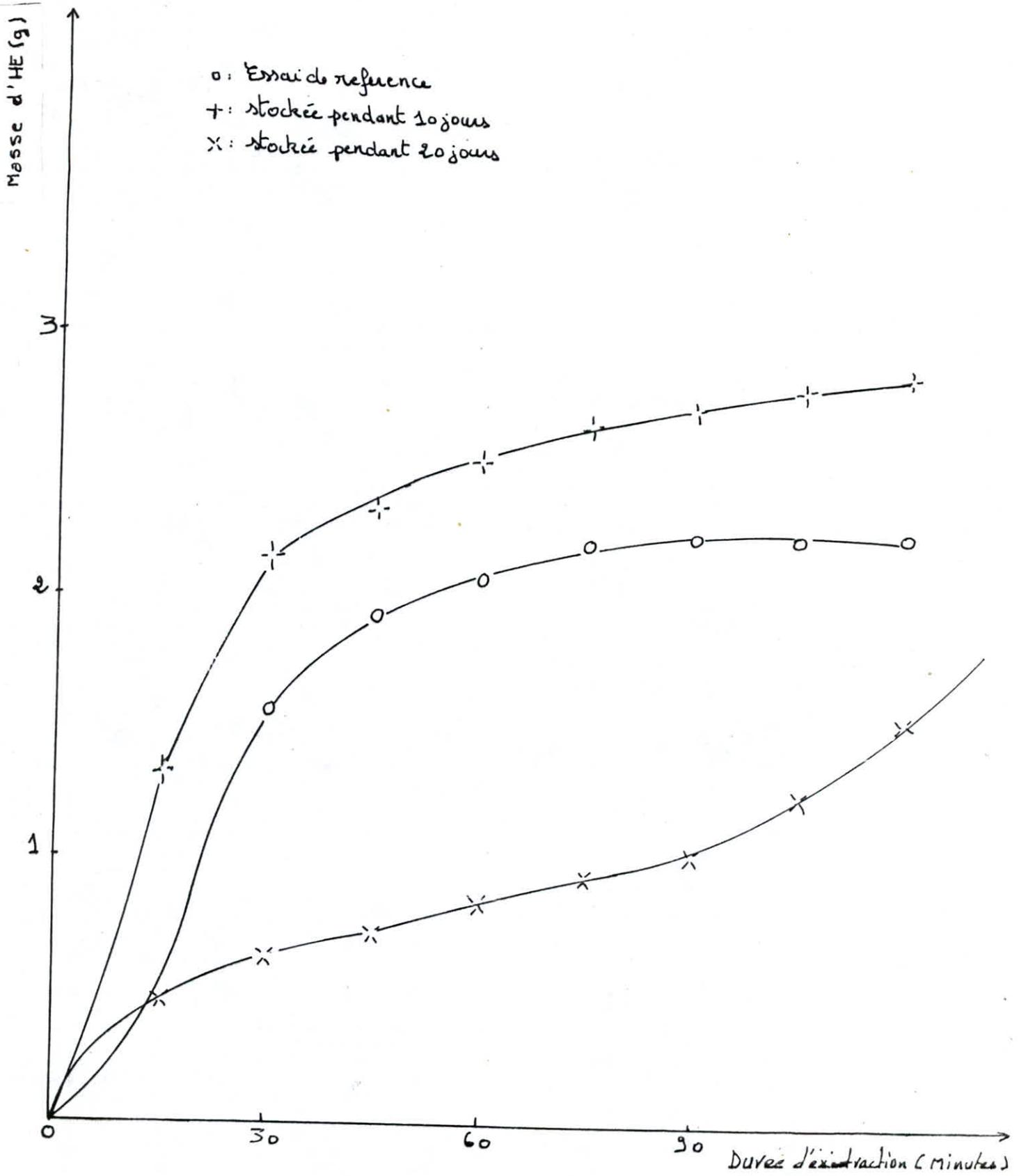


Figure 14 : Variation de la masse de l'huile essentielle en fonction de la durée d'extraction de la plante stockée dans des sacs en toile.

d'extraction de la plante ayant subie les trois modes et les différentes durées de stockage (figures 12,13,14) .

L'examen des figures 12,13,14, suscite les remarques suivantes:

- Lors du stockage de la plante étalée à l'abri du soleil le rendement de l'huile essentielle diminue de 39,44 % en 10 jours et de 81 % en 20 jours .

Cette baisse du rendement pourrait être attribuée à la diminution progressive de l'humidité de la plante, véhiculant vers l'extérieur l'huile essentielle.

- Le rendement de l'huile essentielle extraite de la plante exposée au soleil pendant 10 jours diminue brusquement de 71,13 % par rapport à celui obtenu de la plante fraîche. Ce résultat est tout à fait prévisible, étant donné que sous l'effet de la chaleur, la plante perd rapidement son humidité et en même temps une partie appréciable de son huile superficielle .

Après 20 jours de stockage, par contre, une augmentation du rendement en huile, se rapprochant de celui obtenu de la plante fraîche est observée .

Une telle augmentation du rendement pendant le stockage a été rapportée pour d'autres plantes par Charabot et Gueorgiev [49,50]. Selon ces auteurs, l'explication de ce phénomène résiderait dans une fonction particulière de cellules sécrétrices de l'huile essentielle, appelée " Respiration terpénique ". Cette dernière se manifeste en absence d'oxygène.

Les cellules sécrétrices continuent alors de produire des terpènes grâce à l'assimilation et au métabolisme des glucosides, contenus dans le tissu végétal.

En effet, l'évaporation rapide de l'humidité de la plante conduit, après un stockage prolongé au soleil, à un rétrécissement des pores et à un durcissement de l'épiderme du végétal, empêchant l'accès de l'oxygène de l'air et créant ainsi les conditions favorables à la respiration terpénique.

D'autre part l'allure des courbes de distillation de la plante stockée au soleil diffère de celles, obtenues lors de l'extraction de la plante fraîche et de la plante stockée à l'abri du soleil, par la présence d'un palier, suivi d'une courbe ascendante, tendant vers un deuxième palier pour la durée de stockage de 20 jours. Notons que le palier de la courbe de distillation de la plante stockée pendant 10 jours au soleil est bien dessiné et que le deuxième palier n'apparaît pas au terme de deux heures d'extraction.

A notre avis, cette allure inhabituelle des courbes de distillation de la plante stockée au soleil résulte de l'extraction en premier lieu de l'huile essentielle située dans les poils sécréteurs de la plante, représentée graphiquement par la première partie ascendante, suivie d'un palier.

L'augmentation du rendement observée ensuite est due à l'extraction de l'huile située dans les dépôts endogènes, atteints par la vapeur plus rapidement dans la plante stockée au soleil pendant 20 jours, vu la destruction avancée des tissus végétaux sous l'effet prolongé de la chaleur.

- La conservation de la plante dans des sacs en toile semble affecter le rendement de l'huile d'une manière différente. Une augmentation du rendement de 18,8% par rapport à celui obtenu lors de l'essai de référence, est observée au terme de 10 jours de stockage. Le prolongement du stockage à 20 jours par contre provoque une diminution de rendement de 34,62 %.

Une comparaison des résultats de ces essais à ceux obtenus précédemment ne serait pas rigoureuse, car la plante extraite lors de l'essai de référence a été cueillie en fin de floraison et stockée pendant 15 jours dans les sacs.

Ainsi les trois essais effectués sur ce lot correspondent respectivement à une durée de stockage de 15, 25 et 35 jours après la cueillette de la plante.

Cependant ces résultats suggèrent que lors du stockage de la plante, le rendement de l'huile varie en fonction de sa durée et passe par un maximum.

Enfin l'étude de l'influence sur le rendement en huile, du mode et de la durée du stockage montre que :

- La durée de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de l'*Artémisia judaïca*. L doit être déterminée expérimentalement selon l'état de la plante ( fraîche, fanée ou séchée).

D'une manière générale, l'extraction de la plante fraîche doit durer plus longtemps afin de permettre la récupération non seulement de l'huile produite par les poils sécréteurs, mais aussi de celle, contenue dans les dépôts endogènes, lesquels deviennent accessibles par la vapeur après une action prolongée de la température élevée dans l'alambic.

- Dans le cas où un stockage de la plante s'impose, il est préférable qu'il soit effectué en étalant la plante au soleil. Ceci provoquerait une légère baisse du rendement mais en contre partie une diminution considérable de la durée d'extraction. Evidemment, un tel compromis entre le rendement maximal et la durée de l'extraction ne peut être envisagé sans tenir compte de la qualité de l'huile essentielle obtenue dans les deux cas.

II-7 Etude de l'influence de la période de végétation de la plante sur le rendement de l'huile essentielle

Pour ce faire, nous avons réalisé l'extraction de trois échantillons cueillis pendant trois périodes végétatives différentes: le premier au début de la floraison, le deuxième en fin de floraison et le troisième jeune.

II-7-1 Résultats et discussion

Les résultats concernant la variation du rendement de l'huile essentielle en fonction de la période végétative sont présentés dans le tableau 6

Tableau 6 : Variation du rendement en huile essentielle en fonction de la période de végétation de la plante.

Periode végétative	Rendement en HE %
Début de floraison FÉV 90	1,42
Fin de floraison AVR 90	0,26
Plante jeune Fin MAI 90	0,09

Ces résultats suggèrent que le rendement de l'huile essentielle varie en fonction du développement végétatif de la plante et passe par un maximum (1,42%) pendant la période du début de floraison. Ainsi le rendement de l'huile essentielle diminue de 81,7% lors de

l'extraction de la plante en fin de floraison et de 93,7% pour la plante jeune .

A notre avis, ceci est dû au fait que lorsque la plante est jeune, les fleurs n'existent pas, les tissus végétaux ne sont pas encore complètement formés, ainsi que les glandes composites d'où la non importance de la quantité d'huile essentielle.

cependant, au début de floraison, la plante est en pleine vie, la formation des fleurs commence ainsi que leurs fonctions (fécondation et fructification) qui correspondent en d'autres termes à la période où l'assimilation est active et où l'activité des fonctions sécrétrices des glandes est accrues.

Par contre, en fin de floraison, les fleurs sont formées, leurs fonctions sont accomplies. Ce qui entraîne une déperdition de l'huile essentielle.

En vue de ces résultats, nous recommandons la période de début *et de pleine* floraison pour la cueillette de la plante.

La plante en fin floraison pourrait être utilisée pour l'extraction de l'huile essentielle, mais le rendement sera très faible.

**III ETUDE ANALYTIQUE  
DE L'HUILE ESSENTIELLE**

### III-1 Analyse de l'huile essentielle par le couplage chromatographique en phase gazeuse-spectrometrie de masse

#### III-1-1 Rappel theorique

en alliant une technique de separation de haute resolution (colonnes capillaires) à une methode de detection tres sensible (de l'ordre de  $10^{-12}$  g), la CG-SM est devenue une methode de choix pour l'analyse des mélanges aussi complexes que les huiles essentielles [58,59].

L'appareillage comprend un chromatographe relié à un spectrometre de masse, celui-ci jouant le rôle du détecteur du chromatographe.

L'échantillon à analyser est introduit dans la chambre d'injection du chromatographe où il est vaporisé et entraîné ensuite par le gaz vecteur à travers la colonne. Les constituants du mélange après séparation passe dans le spectrometre de masse où ils sont bombardés par un flux d'électrons de forte énergie (70 eV) émis par un filament en tungstène ou Rhenium, chauffé à 2000 °C, ce qui provoque la rupture des liaisons chimiques de la molécule considérée. Les différents fragments chargés positivement sont accélérés avant de parvenir à un analyseur qui les séparera en fonction de leur rapport m/e.

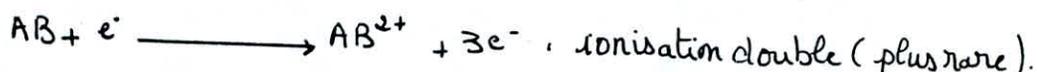
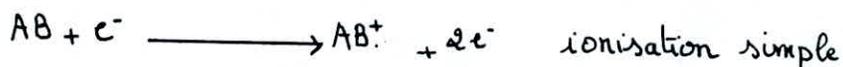
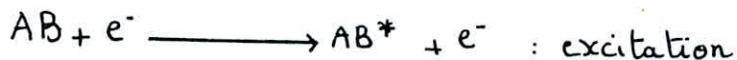
Le recueil sélectif des différents ions permet l'établissement d'un spectre caractéristique.

Le mode d'ioniation par impact électronique faisant appel à une forte energie, va présenter l'avantage de favoriser une fragmentation

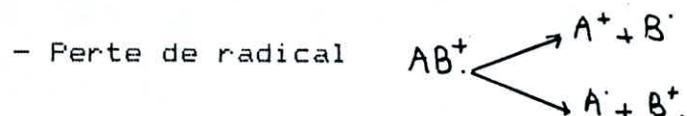
importante, ce qui conduit à une véritable fiche d'identité ou empreinte digitale de l'échantillon. [60,61]

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

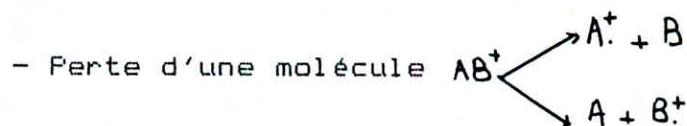
L'interaction d'un électron accéléré avec une molécule organique AB par exemple, peut donner les réactions suivantes: [62]



Ensuite, AB peut subir les réactions suivantes:



et/ou



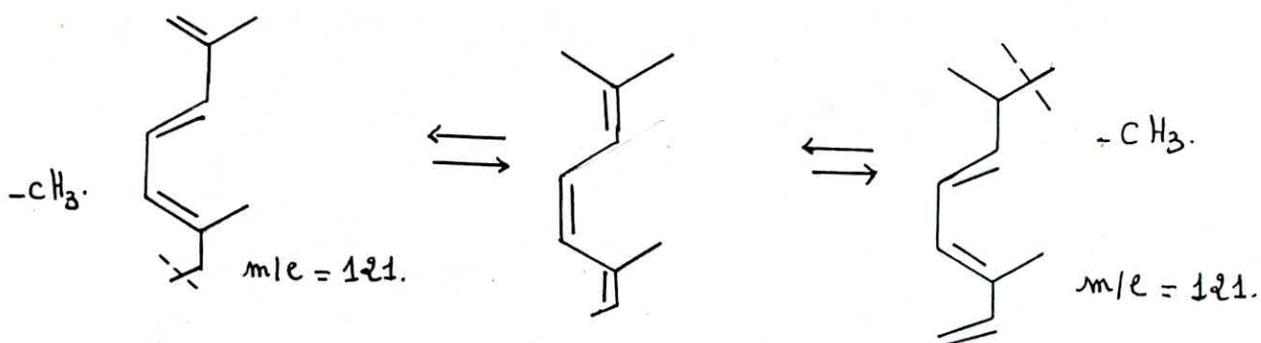
La connaissance des mécanismes de fragmentation se rapportant aux terpènes notamment, est d'un apport non négligeable pour l'éluciation de la composition des huiles essentielles.

### III-1-1-1 Quelques exemples des fragmentations des terpènes en impact électronique

#### 1- Les hydrocarbures monoterpéniques:

##### a) Acycliques

La position relative des doubles liaisons contrôle la fragmentation [63] exemple : l'allocimène

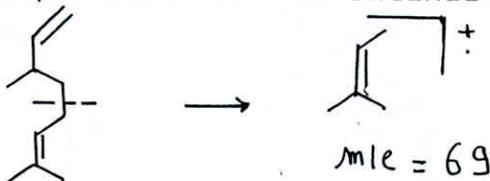


La production de fragments nécessiterait la cassure de liaisons vinyliques ou de doubles liaisons; les ions radicaux  $M^+$  et

$(M - CH_3)^+$  seront intenses car la structure résonnante est stable [64].

##### - Le myrcène

Rupture doublement allylique d'où  $m/e = 69$  intense

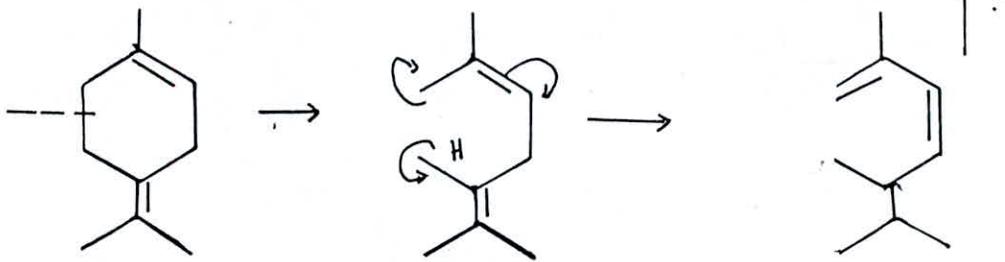


##### b) Cycliques

23 composés de cette classe ont été étudiés par Ryhadge et al [65]

Ils constatent que lors de la fragmentation de leurs molécules, les ruptures de liaisons allyliques sont favorisées.

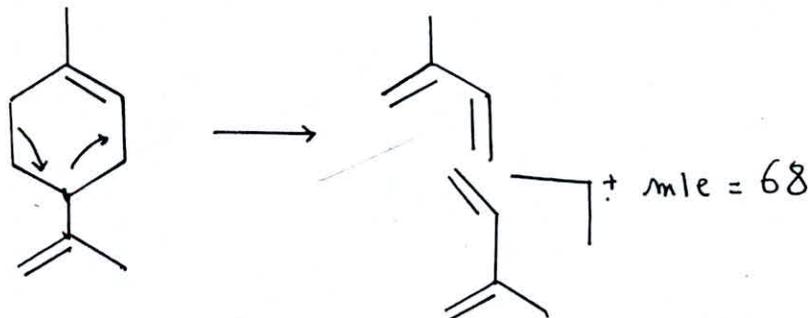
Exemple : Le terpinolène donne un trième ionisé comparable à l'allocimène :



Le même mécanisme a été observé pour l'isoterpinolène et

l' $\alpha$ -terpinène, d'où la similitude entre 3 spectres. Dans les 3 cas, il y'a une perte de  $\text{CH}_3$ , donc le fragment  $m/e=121$  sera important.

La rupture de liaisons allyliques dans la molécule du limonène, conduit à la formation du fragment  $m/e$ , qui lui est propre.



### c) Bicycliques

Le pic moléculaire des monoterpènes bicycliques varie de 5% ( $\alpha$ -pinène) jusqu'à 23% ( $\alpha$ -fenchène). Il est moins stable que celui des monocycliques; Ceci étant certainement dû à la tension de cycles.  $(M-\text{CH}_3)^+$  donne le pic de base dans la majorité des cas [64].

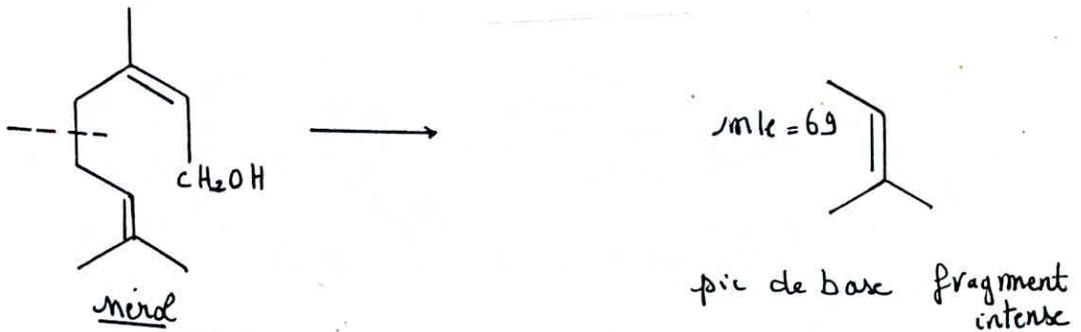
## 2- Les alcools monoterpéniques

### a) Acycliques

Les alcools monoterpéniques ont des ions moléculaires de

faible intensité. Ceux contenant le groupement 1,1-diméthyl propényl, le perdent par rupture allylique donnant lieu à la formation du pic de base.

Exemples :

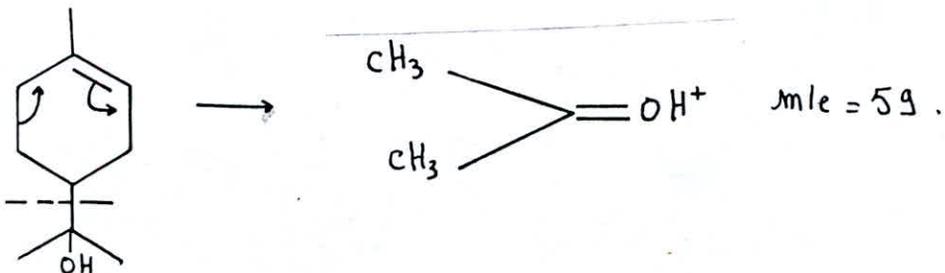


Les principaux fragments peuvent se déduire du groupement portant OH ou de l'autre; exemple du géraniol [63].

$m/e = 136 (M-18)^+$ ;  $m/e = 121 (M-18-15)^+$ ;  $m/e = 93 (M-18-43)^+$  et  
 $m/e = 154 (M)^+$ ;  $m/e = 139 (M-15)^+$ ;  $m/e = 111 (M-43)^+$

b) Monocycliques et bicycliques

Comme dans les autres alcools, le groupement hydroxyle influence la fragmentation. Il y'a une forte tendance à ce que la charge réside sur le fragment oxygéné [66]; exemple de l' $\alpha$ -terpinéol: rupture adjacente à la fonction hydroxyle [63] et possibilité de Rétro Diels Alder



### 3- Les esters monoterpéniques

La fragmentation des esters monoterpéniques est accompagnée d'une élimination du fragment carbonylé [66]. Ainsi, les formates, acétates et propionates créent des fragments neutres de masses respectivement égales à 46, 60 et 74.

Par exemple, le néryl acétate (MM= 196) donne un pic à  $M-60=136$ . Comme dans les alcools, des ions intenses peuvent être attribués à la fragmentation de la partie hydrocarbonée ( $m/e=136, 121, 93, 69, \dots$ ).

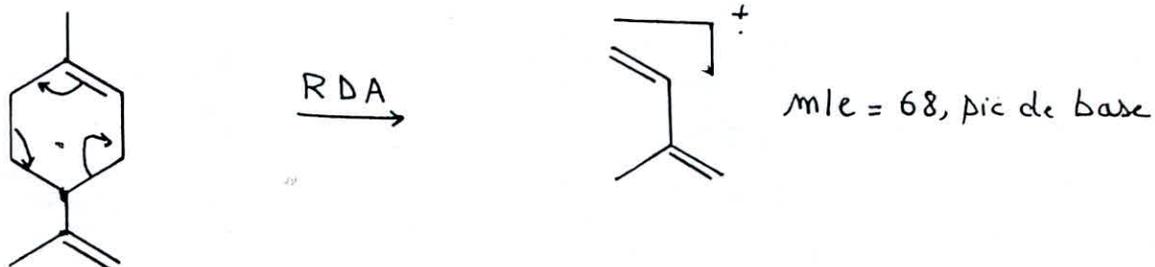
### 4- Les aldéhydes monoterpéniques

#### a) Les acycliques :

Les spectres de masse des aldéhydes monoterpéniques (acycliques) sont généralement caractérisés par des pics ( $M-18$ )<sup>\*</sup> (perte d'eau) et ( $M-29$ )<sup>\*</sup> (perte de CHO par rupture en du carbonyle).

#### b) Les monocycliques :

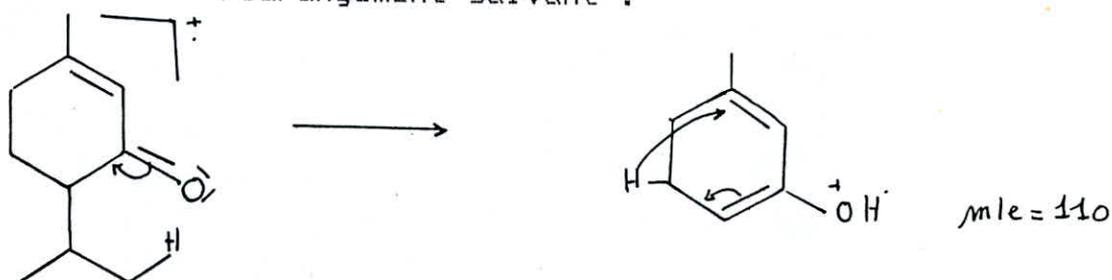
Les aldéhydes monocycliques à une insaturation donnent des coupures Retro Diels Alder; par exemple : le périllyaldehyde subit la fragmentation suivante :



### 5) Les cétones monoterpéniques

Le groupement carbonyle a une forte influence sur la fragmentation des molécules des cétones monoterpéniques en particulier par des mécanismes cycliques (Retro Diels Alder et réarrangement de Mc Lafferty) [66].

par exemple : Le pic de base de la pipéritone provient du réarrangement suivant :

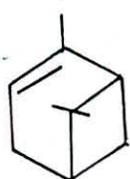


### 6- Les sesquiterpènes

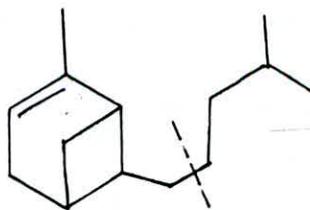
Par suite de leurs structures très diversifiées, il est impossible de faire une généralisation concernant le mode de fragmentométrie par impact électronique des sesquiterpènes [66].

Toute fois, une similitude de spectres de masse entre des sesquiterpènes et des monoterpènes de même squelette de base a été remarquée.

Par exemple : le pic de base dans le spectre de l' $\alpha$ -pinène  $m/e=93$  figure dans le spectre de l' $\alpha$ -bergamotène, mais celui-ci comporte aussi un pic intense à  $m/e=69$  dû à la coupure allylique dans la molécule du sesquiterpène.



$\alpha$ -pinène



$\alpha$ -Bergamotène

De même l' $\alpha$ -phélladrène et l' $\alpha$  zingibérène ont un même pic de base  $m/e=93$  dû à une coupure allylique en du cycle plus favorisée au niveau du sesquiterpène donnant  $m/e =69$ .

Une même coupure en  $\alpha$ - $\beta$  du phényle est remarquée au niveau du p-cymène et de l' curcumène donnant ainsi un pic  $m/e=119$  à 100% . Dans l'exemple du limonène et du  $\beta$ - bisabolène, les pics de base sont différents; le limonène donnant par une Retro Diels Alder le fragment  $m/e=68$  ; alors que coupure doublement allylique est favorisée dans le cas du sesquiterpène d'où  $m/e =69(100\%)$

### III-1-2 Conditions opératoire

L'analyse de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L a été effectuée sur un instrument Hewlett-Packard composé d'un chromatographe Hewlett-Packard 5890 serie II , d'un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5971 A et d'un ordinateur Hewlett-Packard 9153C serie 300.

Les conditions opératoires d'analyse sont données ci-dessous:

- Gaz vecteur : Helium; débit =1ml /min.
- Colonne capillaire PEG 20M en silice fondue de longueur 25 m et de 0,20 mm de diamètre .
- Températures
  - . Colonne : 3 min à 60°; puis de 60 à 200° à raison de 4°C/min et 3 min à 200°C .
  - . Injecteur : 250°C
  - . Interface : 280°C
- Volume injecté : 0,02  $\mu$ l fuite 1/50.
- Energie de la source : 70 eV.

### III-1-3 Resultats

Le chromatogramme de l'huile essentielle obtenu par CG-SM est donné dans la figure 15.

Sur les figures 16,17,18,19 sont donnés des extraits de ce chromatogramme comportant les noms des constituants identifiés.

Les spectres de masse de ces derniers, ainsi que les références utilisées lors d'identification sont donnés en annexe I

L'analyse par CG-SM de l'huile essentielle nous a permis l'identification de 40 constituants représentant 73% de l'huile. [67a]

La présence de quelques uns de ces constituants signalée dans un travail antérieur [44] et déterminée par le temps de rétention des étalons a été confirmée, à l'exception de celle du nerolidol. En effet le spectre de masse du pic, attribué au nerolidol, est différent et correspond à celui du davanone.

A notre avis l'analyse par CG-SM de l'huile essentielle sur une colonne de polarité différente doit contribuer à une meilleure élucidation de sa composition.

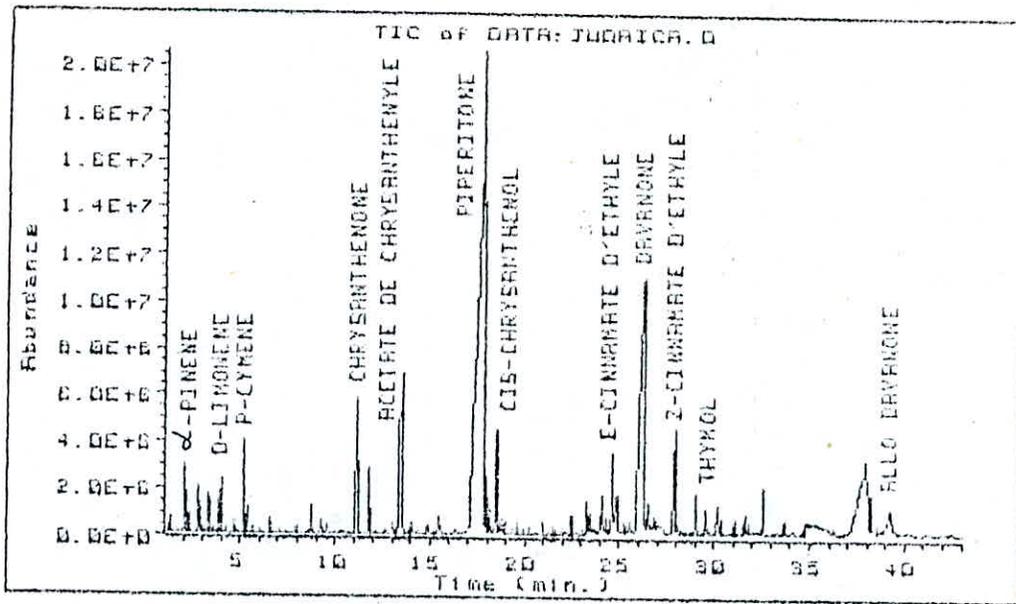


Figure 15 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'A. judaica.L obtenu par CG/SM.

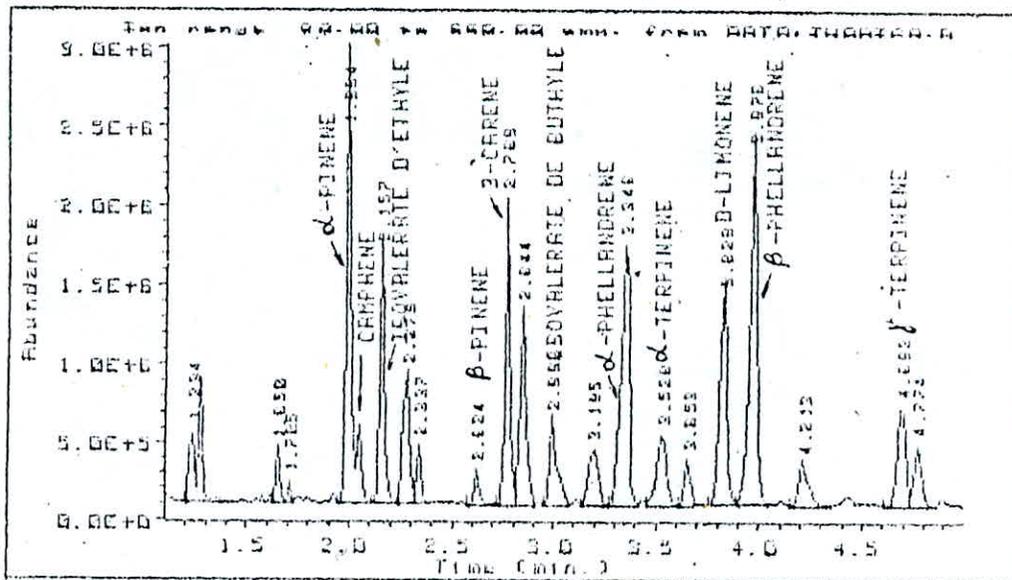


Figure 16 : Constituants identifiés dans l'extrait du chromatogramme de 0 à 5 MIN.



111-2 Analyse de l'huile essentielle par chromatographie en phase gazeuse

111-2-1 Rappel théorique

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a, depuis son apparition, apporté une contribution inestimable à la séparation des produits organiques et à leur identification même à l'état de traces. Elle constitue l'une des techniques les plus puissantes, permettant la séparation des constituants, des mélanges complexes de gaz ou de liquides, susceptibles à être volatilisés sans se décomposer.

La CPG est utile aussi bien dans les déterminations qualitatives que quantitatives .

De nombreux travaux ont été consacrés à la mise au point des meilleures conditions d'analyse pour l'étude des terpènes et de leurs dérivés oxygénés, ce qui a conduit principalement à la préparation des colonnes capillaires particulièrement adaptées à la séparation des huiles essentielles .

la séparation est basée sur les coefficients de partage des constituants du mélange entre un gaz qui est la phase mobile ou le gaz vecteur et un liquide non volatil (phase stationnaire), déposé sur un support solide dans le cas des colonnes à remplissage ou sur les parois de la colonne dans le cas des colonnes capillaires .

Tout appareil chromatographique comporte principalement :

- Une chambre d'injection , dans laquelle le mélange à analyser est vaporisé.

- Une colonne de séparation ,contenant la phase stationnaire et constituant le siège de la séparation .
- Un détecteur,permettant la détection du passage de chacun des constituants du mélange .
- Un enregistreur ,relié au détecteur et effectuant l'enregistrement du chromatogramme .
- Une alimentation en gaz vecteur .(figure 20)

Le mélange à analyser est introduit dans l'injecteur et vaporisé,il est entraîné par le gaz vecteur à travers la phase stationnaire .

Les constituants du mélange quittent la colonne après y avoir séjourné chacun pendant un temps bien déterminé.Ce temps appelé temps de rétention caractérise qualitativement le constituant,il dépend entre autres de la nature du composé,de la nature de la phase stationnaire,de la vitesse du gaz vecteur et de la température de la colonne et permet ainsi son identification. Après avoir quitter la colonne ,les constituants arrivent dans le détecteur qui envoie un signal constant vers l'enregistreur.Ce signal est appelé ligne de base.Le passage d'un constituant modifie le signal et un pic est enregistré.

L'ensemble des pics ainsi obtenu,appelé chromatogramme,permet l'identification des constituants du mélange par comparaison de leur temps de rétention à ceux des étalons;déterminés dans les mêmes conditions d'analyse.

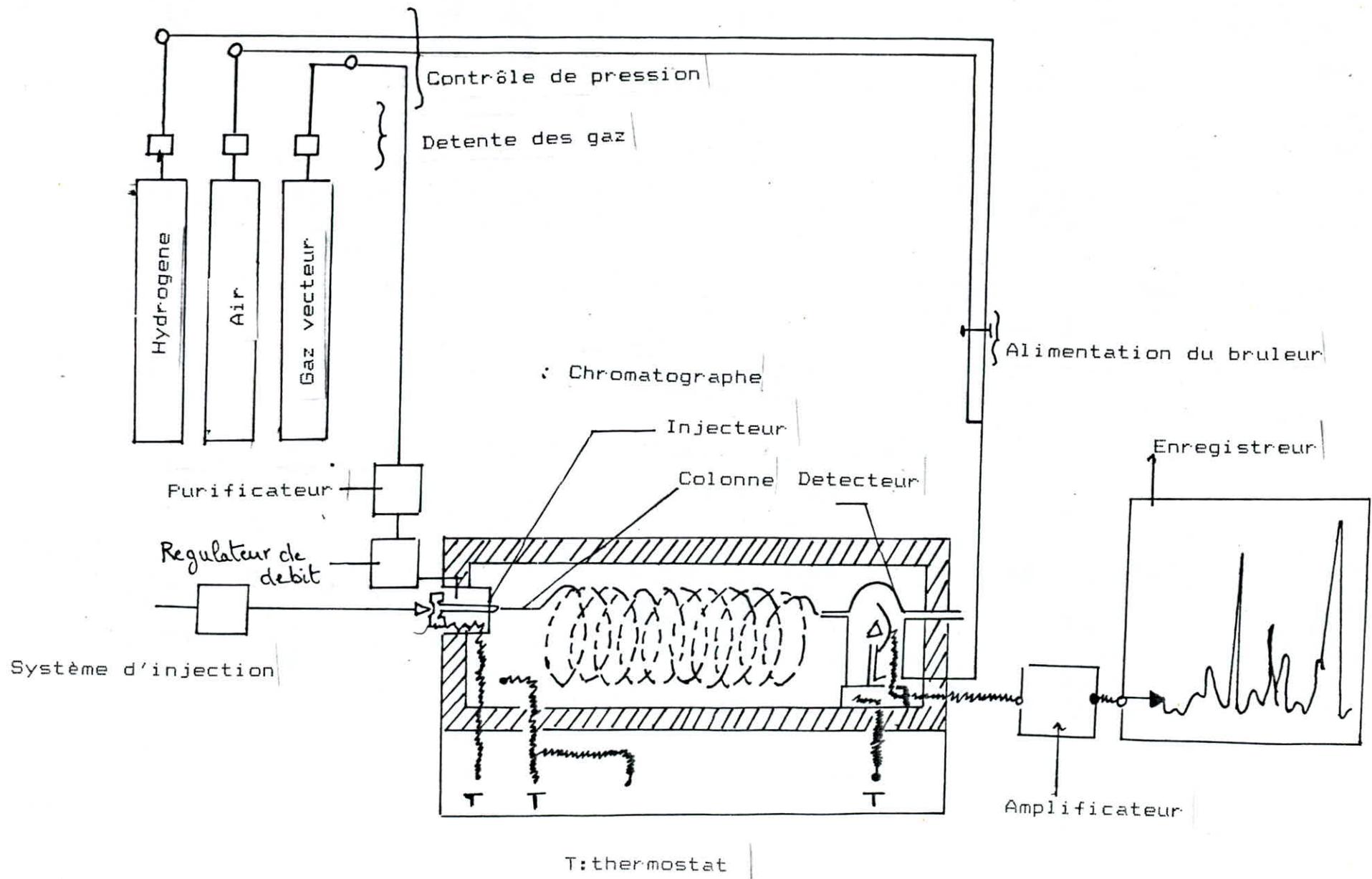


Figure 20 : Schema du chromatographe en phase gazeuse.

L'identification peut encore se faire par le biais de la méthode des rajouts qui consiste, à ajouter dans le mélange à analyser un étalon. Si l'étalon fait partie du mélange, l'aire du pic correspondant augmente, sinon, un autre pic dû à la présence de l'étalon apparaît sur le chromatogramme [ 82 ].

### III-2-2 Mode opératoire

nous avons effectué l'analyse de l'huile essentielle à l'aide d'un chromatographe de type PYE UNICAM, Serie 304 PHILIPS, à détecteur à ionisation de flamme, muni d'un intégrateur\_enregistreur PU 4840 COMPUTING INTEGRATOR PHILIPS.

Un certain nombre d'essais préliminaires nous ont permis d'améliorer la séparation des constituants de l'huile essentielle et d'adopter les conditions d'analyse suivantes:

- colonne capillaire en silice fondue de longueur 25m et de diamètre 0.20 mm.
- phase stationnaire : PEG 20M.
- gaz vecteur : Helium.
- températures :
  - . colone : 3mn à 60°C, de 60°C à 200°C à raison de 4°C/mn et 3 mn à 200°C
  - . Détecteur 300 °C
  - . Injecteur 200 °C.
- Débits des gaz en ml/mn.
  - . Helium 1
  - . Hydrogène 30 - 40

- . Air 300-406
- Volume injecté 0,06 µl
- Attenuation 128
- Vitesse du papier 0,5 mm/mn.

Dans ces conditions opératoires, nous avons analysé l'ensemble des échantillons de l'huile essentielle, ainsi que les huit fractions de l'huile recueillies pendant des intervalles de 15 minutes lors de l'extraction de l'huile essentielle de la plante stockée pendant 20 jours au soleil.

### III-2-3 Resultats et discussion

L'analyse par CPG a permis d'accéder aux teneurs relatives de principaux constituants de l'huile essentielle, de constater et de suivre leurs variations en fonction des paramètres étudiés.

#### III-2-3-1 Influence de la température du distillat sur la composition de l'huile primaire et secondaire

Les chromatogrammes de l'huile primaire et secondaire obtenue à différentes températures du distillat sont donnés en annexe II.

Dans le tableau 7 sont regroupés les résultats d'analyse des échantillons de l'huile essentielle primaire et secondaire, obtenues à différentes du distillat.

La teneur des cétones semble être la plus affectée par la température du distillat .

TABLEAU 7: Variation de La Composition de L'Huile Primaire et de L'Huile Secondaire en fonction de La température de distillat

		Teneur des constituants majeurs, %					
		Huile primaire			Huile secondaire		
TEMPERATURE DU DISTILLAT (°C)	constituants	20	35	45	20	35	45
	$\alpha$ -pinène	0.706	0.100	0.095	-	0.034	0.075
	$\beta$ -pinène	0.556	0.117	0.109	0.069	0.055	0.083
	limonène	1.546	0.921	1.051	0.459	0.171	0.37
	p-cymen	0.304	0.160	0.163	0.203	0.117	0.089
	Total Hydrocarbures monoterpéniques	3.11	1.30	1.42	0.73	0.38	0.62
	CHRYSANTHENONE	9.847	12.698	5.385	8.718	5.877	5.035
	CAMPHRE	1.647	1.177	3.289	1.001	0.084	3.156
	Piperitone	53.534	57.660	54.511	57.760	52.892	65.752
	DAVANONE	3.420	5.042	8.034	4.873	3.270	3.876
	Total CETONES	68.45	76.58	71.22	72.35	68.12	77.82
	CHRYSANTHENOL	3.56	3.37	3.34	3.30	2.89	2.79
	Acetate de chrysanthényle	7.428	5.311	6.292	5.497	3.436	2.377
	Z.E cinnamate d'éthyle	1.843	1.898	1.819	3.147	4.45	1.481
	Total esters	9.27	7.21	8.11	8.64	7.89	3.86

Elle atteint son maximum dans l'huile primaire obtenue à la température du distillat de 35°C. Ceci est probablement dû à la variation de la solubilité des cétones dans l'eau en fonction de la température, car dans l'huile secondaire obtenue à 35°C, leur proportion est minimale.

En ce qui concerne la composition de l'huile secondaire, il est à noter la faible proportion des hydrocarbures. Cette "déterpénation" de l'huile secondaire pourrait être attribuée à leur faible solubilité dans l'eau.

La diminution de la proportion des esters, observée dans l'huile secondaire avec l'augmentation de la température du distillat est certainement due à leur hydrolyse dans l'eau, favorisée à des températures élevées.

La teneur des cétones et du chrysanthénol dans l'huile secondaire est de même ordre que dans l'huile primaire.

Cependant, malgré que globalement la composition de l'huile secondaire soit assez proche de celle de l'huile primaire, sa récupération des eaux, en particulier à la température du distillat de 35°C, n'est pas indispensable : vu son faible rendement obtenu.

Au vu de ces résultats nous recommandons le maintien de la température du distillat dans l'intervalle 30-35°C de l'extraction de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L par entraînement à la vapeur d'eau.

III-2-3-2 Influence du mode et de la durée du stockage de la plante sur la composition de l'huile essentielle

Les chromatogrammes de la plante fraîche et de celle ayant subi différents modes de stockage sont donnés en annexe III.

Le tableau 8 regroupe les teneurs relatives des constituants majeurs de l'huile essentielle de l'A. judaïca extraite\* de la plante fraîche de février, des échantillons du même lot, ayant subi différents modes et durées de stockage et d'un autre lot de la plante cueillie en avril et stockée dans des sacs en toile.

L'examen des résultats du tableau 8 permet de constater une faible variation de la composition quantitative de l'huile essentielle en fonction du mode et de la durée du stockage. Celle-ci semble être plus affectée par le mode que par la durée du stockage.

En effet le prolongement de la durée du stockage provoque une diminution pas très importante du taux des cétones, alors que ceux des hydrocarbures monoterpéniques, du chrysanthénol et d'acétate de chrysanthényle augmente légèrement. La teneur du cinnamate d'éthyle par contre n'est pas affectée par la durée et par le mode du stockage.

Dans l'huile essentielle extraite de la plante stockée à l'abri du soleil, apparaît une augmentation de la teneur des cétones et une diminution de celle d'acétate de chrysanthényle, par rapport à leur proportion dans l'huile obtenue de la plante fraîche. Le taux des hydrocarbures monoterpéniques reste proche de celui dans la plante fraîche.

Tableau 8 : Teneur relative des constituants principaux de l'huile essentielle extraite de la plante fraîche et stockée.

Teneur relative des constituants principaux de l'huile, %

Lot de la plante	FEVRIER 90					AVRIL 90		
Mode de Stockage Constituants	Fraîche	Stockée à l'abri du soleil		Stockée au soleil		Essai de référence	En tas dans les sacs	
		10 jours	20 jours	10 jours	20 jours		10 jours	20 jours
$\alpha$ -pinène	0.706	0.352	0.201	0.328	0.574	0.026	0.085	0.024
$\beta$ -pinène	0.556	0.421	0.310	0.800	0.693	0.156	0.127	0.017
limonène	1.546	1.962	2.898	2.485	2.456	1.139	0.911	0.664
p-cymen	0.304	0.252	0.211	0.608	0.594	0.253	0.222	0.062
Total Hydrocarbures Monoterpéniques	3.11	2.99	3.62	4.22	4.32	1.57	1.35	0.77
CHRYSANTHÈNE	9.847	13.412	9.058	11.832	10.005	5.031	4.038	3.777
CAMPHRE	1.647	0.915	2.247	0.951	1.875	0.522	1.304	1.462
Piperitone	53.534	58.400	53.537	50.367	48.986	69.935	70.514	69.093
DAVANONE	3.420	2.235	5.279	3.561	1.933	0.022	0.076	0.275
Total CÉTONES	68.450	74.96	70.12	66.71	62.80	75.51	75.93	74.61
CHRYSANTHÉNOL	3.56	2.14	2.61	2.86	3.79	0.11	0.12	0.14
Acétate de Chrysanthényle	7.428	3.747	5.270	6.936	8.24	2.252	2.491	2.988
ZE cinnamate d'éthyle	1.843	1.609	2.384	2.061	1.908	1.756	1.776	1.644
Total Esters	9.27	5.36	7.65	8.99	10.15	4.01	4.27	4.63

Concernant la composition de l'huile extraite de la plante stockée au soleil, il s'avère que la teneur des cétones, du chrysanthénol et des esters diffère peu de celle de l'huile de la plante fraîche. Par contre la teneur des hydrocarbures monoterpéniques et en particulier celle de limonène, de pinène et de p-cymène augmente.

A notre avis, il peut y avoir deux raisons pour cela : ou bien lors du stockage au soleil, ces composés se sont formés à la suite de la respiration terpénique, ou bien l'huile essentielle située dans les dépôts endogènes de la plante est particulièrement riche en hydrocarbures monoterpéniques.

Rappelons en effet que nous avons attribué l'augmentation du rendement de l'huile extraite de la plante stockée au soleil, à l'extraction de l'huile contenue dans les dépôts endogènes du végétal. Le stockage de la plante dans des sacs en toile n'affecte pratiquement pas la composition de l'huile essentielle. Une diminution de la teneur des hydrocarbures monoterpéniques est cependant observée, due certainement à leur évaporation.

Enfin, les résultats de cette étude montrent que la composition de l'huile essentielle varie peu en fonction du mode et de la durée du stockage. IL est cependant nécessaire de faire un choix judicieux de ces facteurs en tenant compte de leur influence sur le rendement de l'huile essentielle.

III-2-3-3 Influence de la période de végétation sur la composition de l'huile essentielle

Afin d'étudier ce paragraphe, nous avons analysé l'huile essentielle obtenue des échantillons de la plante en début de floraison, en fin de floraison et de la plante jeune.

Les chromatogrammes obtenus sont donnés en annexe IV

Dans le tableau 9 sont regroupés les résultats d'analyse des échantillons de l'huile essentielle, obtenus à différentes périodes de végétation.

L'examen des résultats d'analyse montre que les cétones sont les constituants majeurs de l'huile, quelque soit la période végétative de la plante. Cependant, la teneur de certains varie sensiblement pendant le cycle végétatif considéré. Ainsi la teneur de la chrysanthénone est maximale dans l'huile de la plante jeune et minimale dans celle de la plante en fin de floraison.

D'autre part il est à noter que les hydrocarbures monoterpéniques, le chrysanthénol et les esters se trouvent en plus grande proportion dans l'huile essentielle de la plante en début de floraison.

De telles variations de la composition de l'huile essentielle reflètent les changements importants qui se produisent dans la plante au cours de son cycle végétatif.

TABLEAU 9: Variation de La Composition de L'Huile Essentielle en Fonction de La Période de végétation de la Plante

		Teneur relative des constituants %		
Période de végétation constituants	DEBUT DE Floraison	Fin de Floraison	plante jeune	
	FEVRIER 90	AVRIL 90	MAI 90	
d-pinène	0.706	0.026	0.016	
β-pinène	0.556	0.156	0.022	
limonène	1.546	1.139	0.326	
p-cymène	0.304	0.253	0.022	
Total Hydrocarbures monoterpéniques	3.11	1.57	0.39	
CHRYSANTHÈNONE	9.847	5.031	17.235	
CAMPHRE	1.647	0.522	0.63	
PIPÉRITONE	53.534	69.935	59.325	
DAVANONE	3.420	0.022	1.14	
Total CÉTONES	68.45	75.51	78.33	
CHRYSANTHÉNOL	3.56	0.11	0.26	
Acétate de chrysanthényle	7.428	2.252	0.504	
Z,E cinnamate d'éthyle	1.843	1.756	0.196	
Total ESTERS	9.27	4.01	0.700	

III-2-3-4 Etude de l'évolution de la teneur relative de quelques constituants de l'huile essentielle extraite de la plante stockée au soleil au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau

L'allure particulière de la courbe de distillation de l'huile essentielle extraite de la plante stockée au soleil pendant 20 jours (figure 13 ) nous a suggéré d'étudier la composition des fractions de l'huile, recueillies à des intervalles réguliers du temps (toutes les 15 minutes ) pendant la durée de l'extraction.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la teneur relative de quatre des constituants appartenant aux différentes classes chimiques :

- Le limonène : hydrocarbure monoterpénique;
- La pipéritone : cétone monoterpénique;
- Le chrysanthénol : alcool monoterpénique;
- Le cinnamate d'éthyle : ester aromatique.

Les chromatogrammes obtenus lors de cette analyse sont donnés en annexe V.

Les résultats d'analyse par CPG des fractions de l'huile sont présentés par le tableau 10 .

En se basant sur les valeurs du tableau 10 nous avons tracé les courbes de la figure 21, chacune d'elles traduit la variation de la teneur relative d'un constituant dans les fractions récupérées à part toutes les 15 minutes.

**Tableau 10:** Evolution de la teneur relative de quelques constituants dans les fractions de l'huile essentielle recuperés à des intervalles de 15 min au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau de la plante stockée pendant 20 jours au soleil.

		Teneur relative des constituants ,%							
Durée d'extraction (min) →		15	30	45	60	75	90	105	120
constituants ↓									
Limonène		1,6	2,56	2,56	2,14	2,62	1,34	3,28	1,077
Pipéritone		50,71	50,72	60,17	48,84	45,05	53,44	25,87	26,34
chrysanthenol		3,37	3,59	3,87	4,07	4,40	3,45	3,46	1,10
cinamate d'ethyle		2.48	1.87	2.10	3.16	3.52	3.24	4.14	3.38

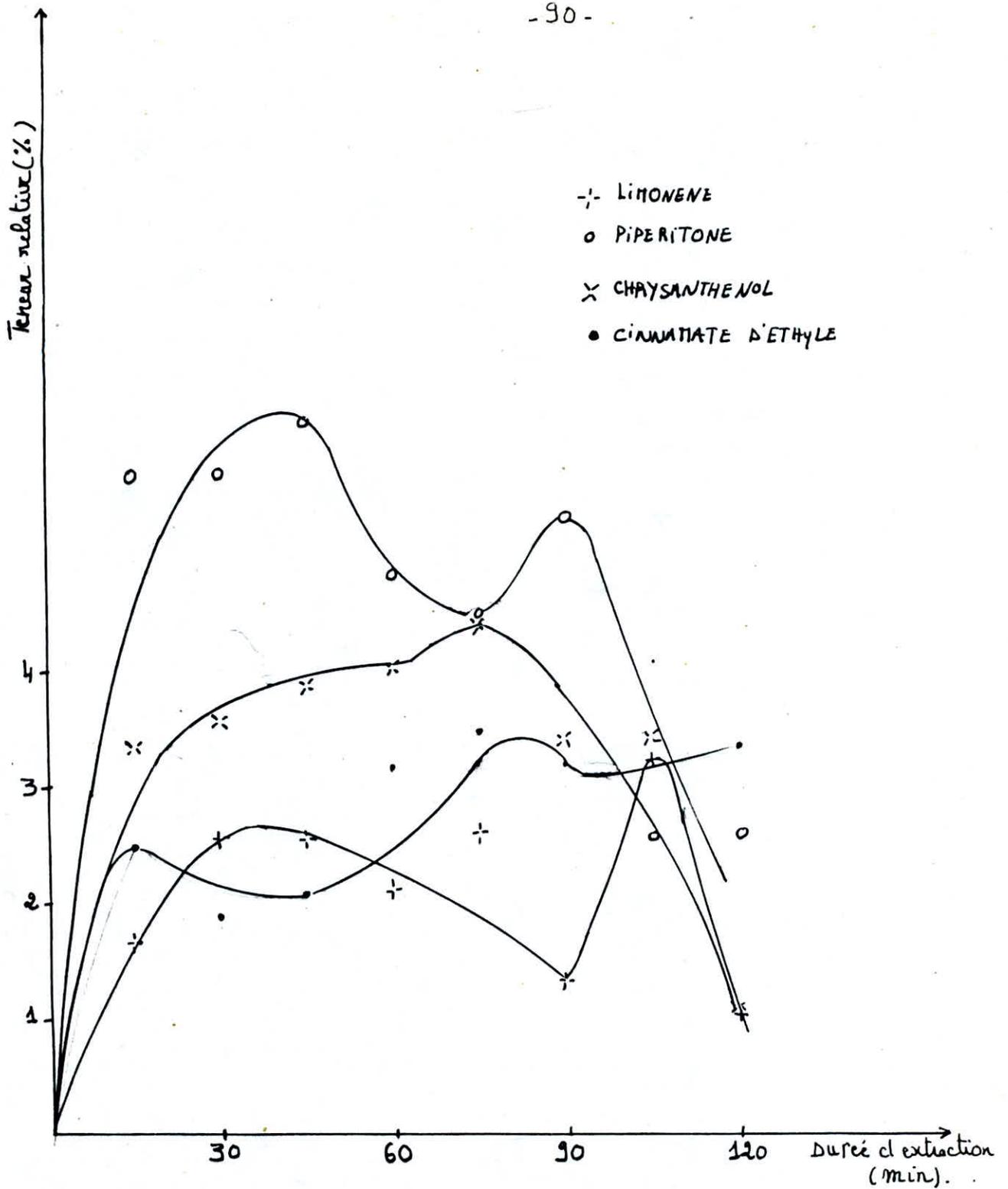


Figure 21 : Variation de la teneur relative de quelques constituants de l'huile essentielle extraite de la plante stockée au soleil au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Les courbes correspondant au limonène, à la pipéritone et au cinnamate d'éthyle présentent une allure similaire. Les teneurs de ces constituants passent par un maximum dans les fractions de 30 mn pour le limonène, 45 min pour la pipéritone et de 15 min pour le cinnamate d'éthyle.

Dans les fractions suivantes, la proportion de ces constituants diminue et atteint ensuite un autre maximum dans les fractions recueillies à 105 min pour le limonène et à 90 minutes pour la pipéritone et pour le cinnamate d'éthyle.

La courbe traduisant la variation de la teneur relative du chrysanthenol a une allure différente, caractérisée par une partie rapidement ascendante, suivie d'un palier pour les 4 premières fractions, puis d'un maximum dans la fraction recueillie à 75 minutes.

Les variations de la teneur relative des constituants évoquées nous conduisent à supposer que durant la première heure d'extraction, la vapeur entraîne l'huile essentielle superficielle localisée dans les poils sécréteurs de la plante.

Au fur et à mesure que le processus avance et sous l'effet de la température élevée dans l'alambic, les tissus végétaux subissent des transformations destructives et deviennent perméables à la vapeur, lui offrant l'accès aux dépôts endogènes pour l'huile qu'elles contiennent.

L'allure particulière de la courbe du chrysanthenol et les maximums mal prononcés de la courbe du cinnamate d'éthyle pourraient être attribués éventuellement à la lente hydrodiffusion de ces constituants des dépôts endogènes vers la surface de la matière végétale, d'où la vapeur les entraîne ensuite .

Notons en outre ,la teneur très élevée du limonène dans la fraction de 105 min serait-il alors permis de supposer que l'huile essentielle emmagasinée dans les dépôts endogènes ,soit plus riche en ce constituant que celle contenue dans les poils sécréteurs,ou bien serait-ceci une preuve du phénomène de la respiration terpénique dans la plante stockée au soleil? .

Dans une étude similaire effectuée sur un échantillon de la plante fraîche [44],extraite dans les mêmes conditions opératoires,il a été rapporté que les courbes représentant la variation de la teneur de piperitone,de limonène et du cinnamate d'éthyle passent par un seul maximum.

A notre avis,la différence constatée résiderait dans le fait que la stockage au soleil de la plante provoque des destructions dans les tissus du végétal,permettant à la vapeur d'atteindre les dépôts endogènes plus rapidement.

En conséquence,l'entraînement à la vapeur d'eau de la matière végétale fraîche doit certainement durer plus longtemps pour permettre l'extraction de l'huile essentielle localisée dans le parenchyme de la plante.

Afin de vérifier les hypothèses avancées, nous avons procédé à l'extraction d'un échantillon de la plante fraîche pendant 3 heures. En effet les eaux de distillation recueillis entre 2h et 2h30mn du début d'extraction étaient exemptes de l'huile essentielle, alors qu'une petite quantité de l'huile a pu être récupérée dans l'intervalle 2h 30-3 heures.

Le chromatogramme de cette huile (fig 2~~1~~) présente une allure sensiblement différente de celle du chromatogramme de l'huile récupérée du même échantillon au terme de 2 heures d'extraction.

De plus, la teneur du limonène dans cette fraction de l'huile supposée récupérée des dépôts endogènes de la plante fraîche est faible : 0,314% .

Neanmoins, à notre avis ce résultat doit être confirmé ultérieurement sur la base des données de plusieurs essais répétitifs et en prolongeant la durée de l'extraction au delà de 3 heures.

Dans la cas où les faits que nous avons constaté au cours de cette étude soient confirmés, ceci pourra constituer une preuve de l'existence, des dépôts endogènes de l'huile essentielle de l'*A. judaïca*. D'une part, du phénomène de "respiration terpénique " d'autre part et enfin ceci permettra d'envisager un certain nombre de modification dans le procédé d'extraction de l'huile essentielle de cette plante.

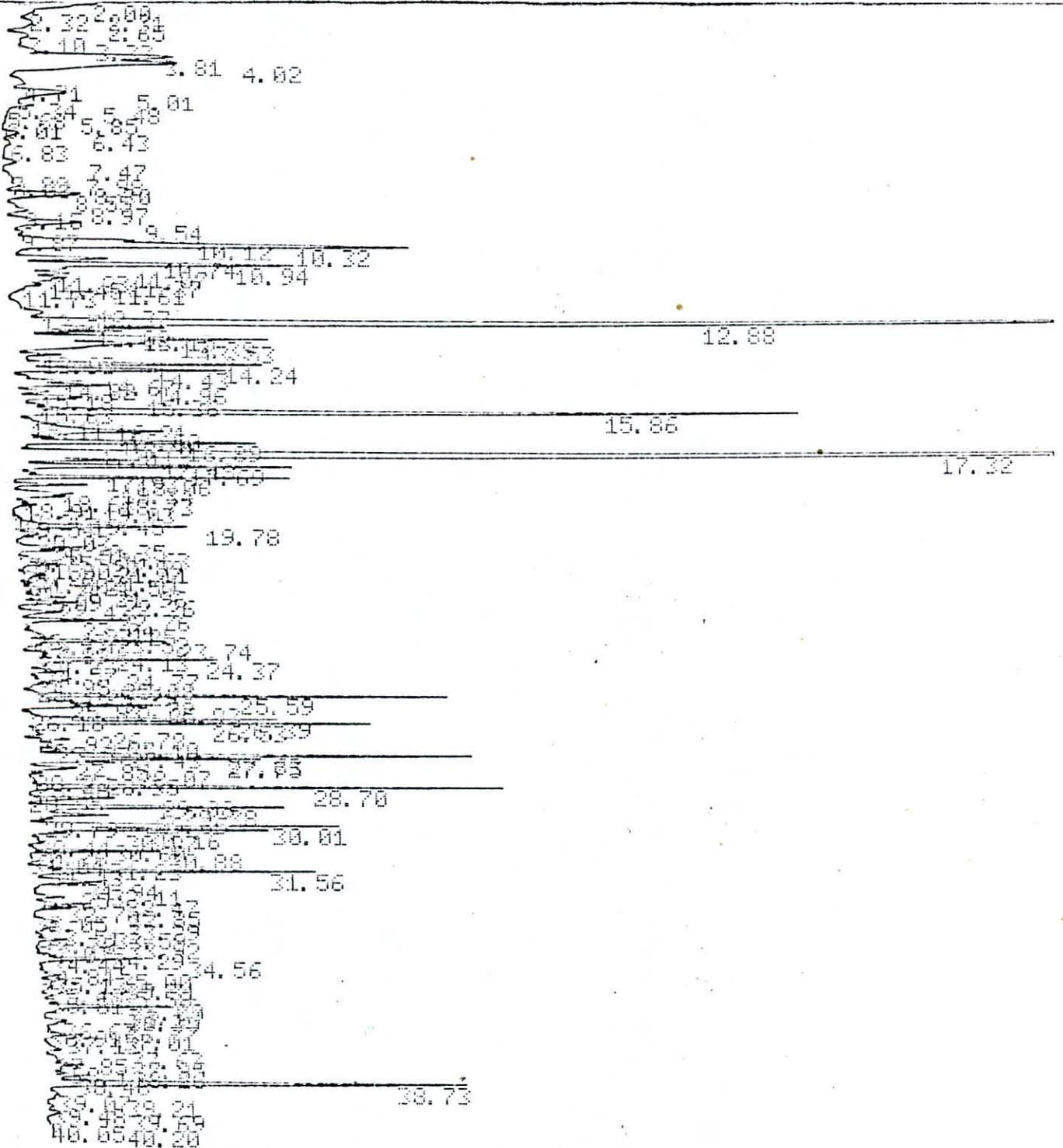


Figure 22 : Chromatogramme de l'huile essentielle de la plante fraiche de Fevrier 90 recuperée dans l'intervalle 2h30-3h d'extraction.

## IV CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'effet de la température du distillat à la sortie du condenseur, du mode et de la durée du stockage de la plante et de la période de végétation de celle-ci sur le rendement de l'huile essentielle de l'A. judaïca. L, obtenue par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote.

La température du distillat étant un paramètre à prendre en compte pour assurer une bonne séparation de l'huile essentielle des eaux de distillation, nous avons étudié son influence sur la solubilité et l'évaporation de l'huile.

Nous avons constaté que la solubilité de *l'huile* dans l'eau varie en fonction de la température et passe par un minimum à 30°.

L'étude de l'évaporation de l'huile en fonction de la température a permis de tracer la courbe d'évaporation: une branche parabolique croissante, et de classer l'huile essentielle de l'A. judaïca. L parmi les huiles relativement peu volatiles.

Les essais d'extraction de l'huile essentielle de la plante fraîche de février, effectués en maintenant la température du distillat respectivement à 20°, 35° et 45°C ont confirmé l'influence de ce paramètre sur le rendement de l'huile. Le rendement maximal a été obtenu pour la température du distillat de 35° C : de 13 % supérieur à celui obtenu à 20° C.

L'extraction de l'huile essentielle des échantillons de la plante fraîche, et stockés à l'abri du soleil, au soleil et dans des sacs en toile, nous a permis d'évaluer l'influence sur le rendement de l'huile du mode et de la durée du stockage. Les résultats de cette étude ont montré que le stockage de la plante provoque d'une manière générale une diminution du rendement. Cependant une brusque augmentation du rendement, approchant celui de la plante fraîche a été constatée lors de l'extraction de l'échantillon de la plante stockée au soleil pendant 20 jours.

L'allure particulière de la courbe de distillation de cet essai nous a poussé à entreprendre l'étude de la localisation de sites de l'huile essentielle dans les tissus du végétal. L'observation sous microscope de la tige, de la feuille et de la fleur de la plante, ainsi que des coupes transversales de ces organes nous a permis de confirmer la présence des glandes exogènes (poils glandulaires) et de soupçonner l'existence des dépôts endogènes.

Ceci expliquerait à notre avis l'augmentation du rendement constatée et permet d'envisager des durées d'extraction différentes selon que la matière végétale soit fraîche ou séchée.

L'analyse de l'huile essentielle pour CG-SM a abouti à l'identification de 40 constituants, représentant 73% (teneur relative, déterminée par CG-SM). L'analyse de l'ensemble des échantillons par CP6 nous a permis l'accès aux teneurs relatives des

constituants majeurs d'une part et d'autre part, nous a permis de constater et de suivre l'évolution de la composition de l'huile essentielle en fonction des paramètres étudiés.

Nous avons constaté que:

- La température du distillat à la sortie du condenseur affecte peu la composition de l'huile essentielle primaire et secondaire. cependant la récupération de l'huile des eaux de distillation ne serait pas rentable, vu son faible rendement en particulier pour une température du distillat de 30°C.
- Le stockage de la plante influe sur la composition de l'huile essentielle celle-ci semble être affectée plus par le mode de stockage. Ainsi une augmentation de la teneur des hydrocarbures monoterpéniques a été observée lors du stockage au soleil.
- La teneur des hydrocarbures monoterpéniques et des esters varie sensiblement pendant le cycle de végétation, néanmoins les cétones en particulier la piperitone restent les constituants majeurs quelque soit la période de végétation de la plante.

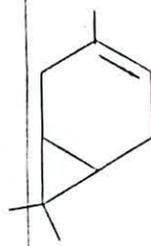
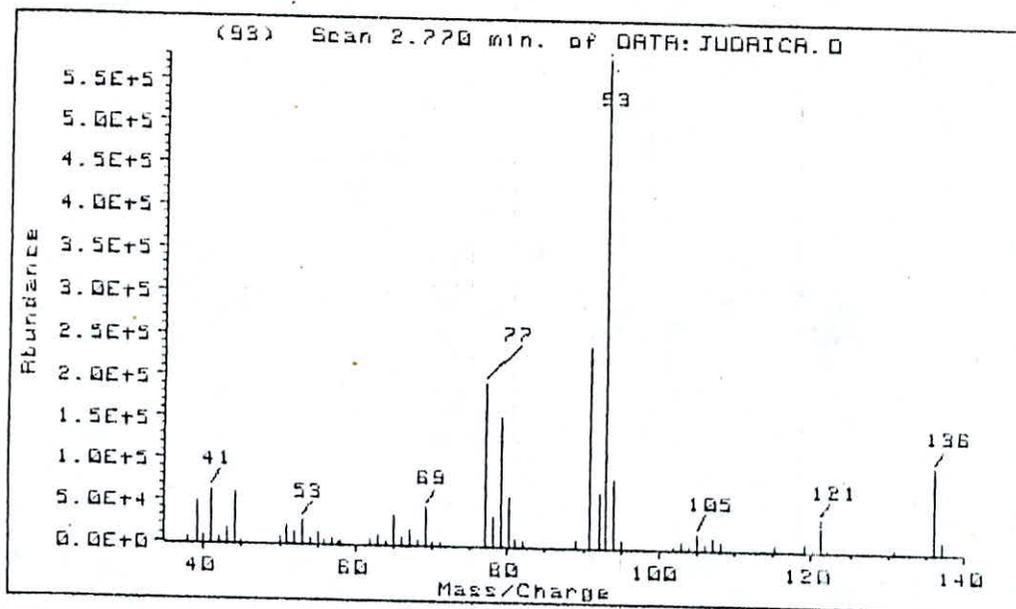
Afin de rechercher une preuve de l'existence des dépôts endogènes dans la plante, l'extraction d'un échantillon de la plante fraîche a été prolongée jusqu'au moment où les eaux de distillation ne contenaient plus d'huile. La composition de l'huile essentielle récupérée une heure après s'est avérée différente de celle obtenue auparavant.

D'autre part l'étude, de la variation de la teneur relative de 4 des constituants majeurs de l'huile obtenue de la plante séchée au soleil, appartenant aux différentes classes chimiques a montré une augmentation de leurs teneurs dans les fractions, récupérées vers la fin de l'extraction. A notre avis, il serait permis d'envisager que cette augmentation de la teneur des constituants, conjointement avec l'augmentation du rendement, soit attribuée à l'extraction de l'huile essentielle renfermée dans les dépôts endogènes, devenus accessibles par la vapeur grâce à la destruction des tissus du végétal, favorisée lors du stockage au soleil.

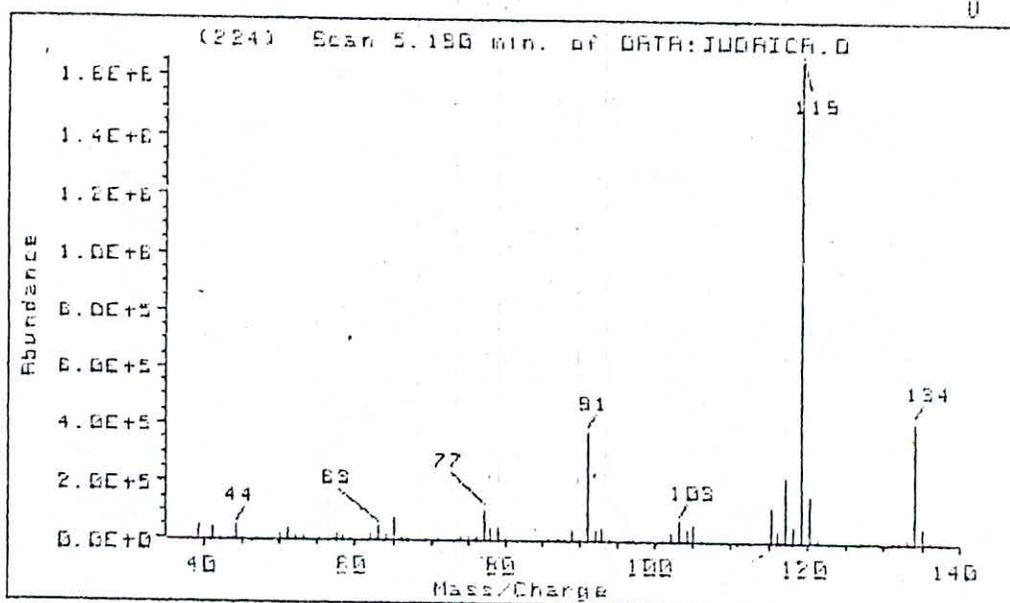
La confirmation ultérieure de ce résultat pourrait permettre d'envisager un traitement de la plante par entraînement à la vapeur d'eau, suivi d'une extraction par solvant (ou l'inverse) visant la récupération complète de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaïca*.L.

## **BIBLIOGRAPHIE**

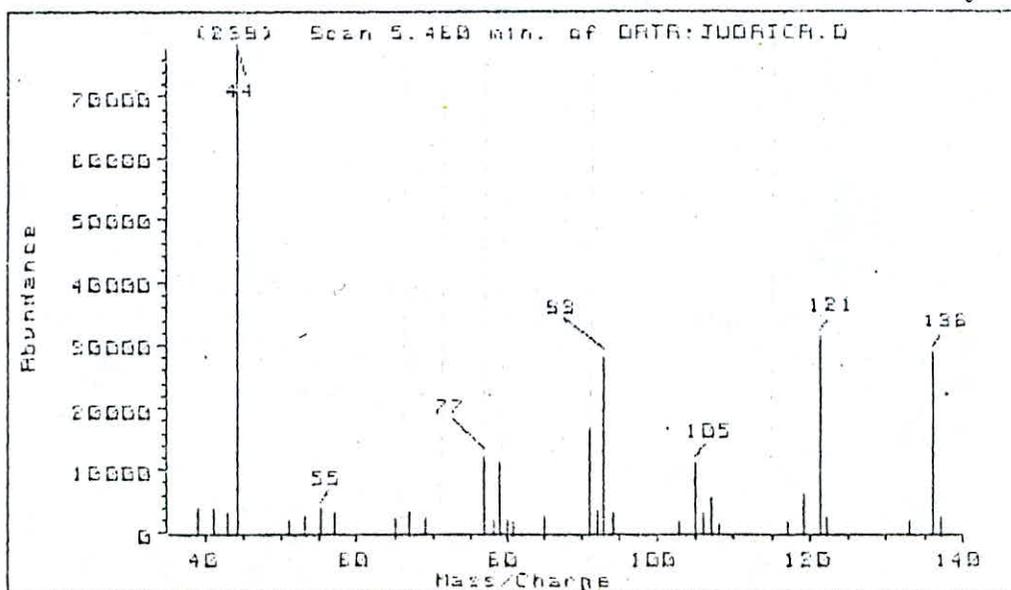
- 1- Horabille.M, MALSOT.M, PARIS.M, Rivista Italiana, E.P.P.O.S, 6, P.296, 1981.
- 2- MULOT.M.A, Secrets d'une herboriste, Edition Dauphin, P45, 1984.
- 3- Hutz, DALZ, Flore of West tropical Africa, P.152, 1931.
- 4- Pampan, Atti.R. Ist.Venetro. Sclett, Art92, P23, 1932.
- 5- OZENDA.P, Flore du sahara septentrional et central, C.N.R.S, P441, 1958.
- 6- Bulletin de la societ  d'histoire naturelle de l'Afrique du nord, Edition Alger, T25, 1934.
- 7- Fourments, Roques, Plantes médicinales et aromatiques d'Algerie, Direction de l'Economie Algerienne et Direction Générale de l'Agriculture, Document et Renseignements Agricoles, Bulletin N =1.
- 8- MAIRE.R, Etude sur la flore et la végétation de sahara central, N 3 mission du Hoggar-mémoire de societ  de l'Afrique du nord, 1933.
- 9- Karawya M.S, Hifnawy M.S and El Hawary, Proceedings of the VII.international congress of essential oils, October 7-11, P359-361, 1977.
- 10-BATTANDIER, TRABAULT, Flore de l'Algerie, Edition PARIS, P467-469, 1890.
- 11-Quezel.P, SANTA.S, Nouvelle flore de l'Algerie, CNRS, tome II, P916, 1963.
- 12-PARIS.R, MEYSE.H, Matière medicale, Tome III, MASSON et CIE, P413-416, 1971.
- 13-Gueorgiev.E, Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques, Edition de l'institut supérieur de l'industrie alimentaire PLOVDIV, 1980.
- 14- Balinova-ZVETKOVA.A, Diakov G, Plant Science, 2, Sofia p79-85, 1974.
- 15- Goryaev.M.I, Bozalitz-kaya.V.S, Polyakov,P.P, Composition chimique des Armoises, Alma Ata, P21-25, 1962.
- 16- Ibn El Bitar, Mophradet Ibn el bitar , 3, 4, 75.
- 17- DAWOOD El Antaki, TAZKARET Oli El Albar, 3rd Edition , 1923.
- 18- KAISER.A, The Horticular Review ef the Egyptian horticular Society, N  11, 1939.
- 19- Khafagy S.M and TOSSON.S, Planta Medica, 16, 446, 1968.



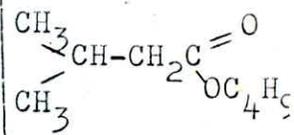
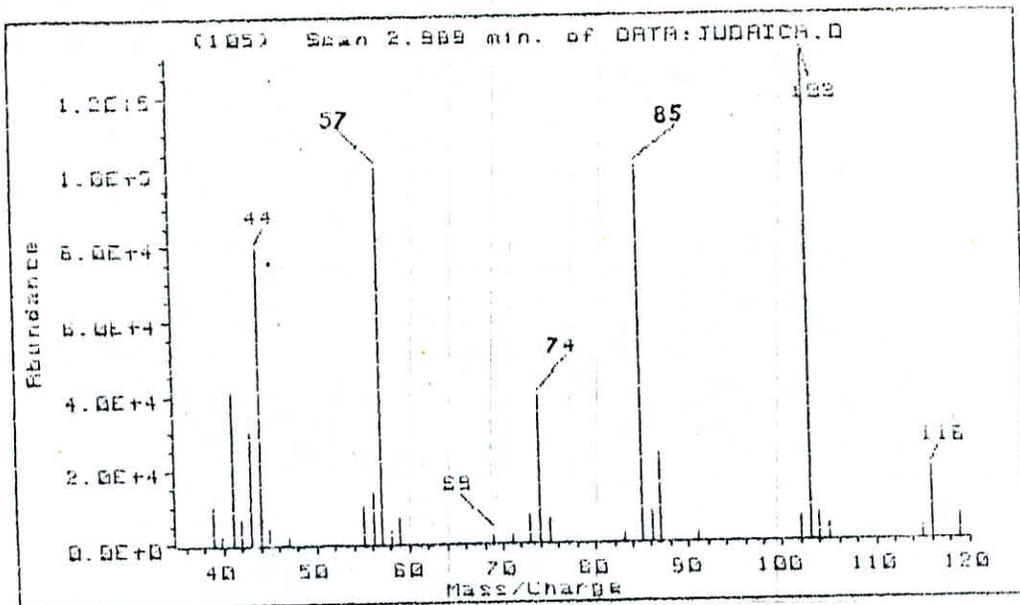
3-carene [67b,68]



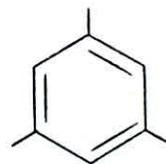
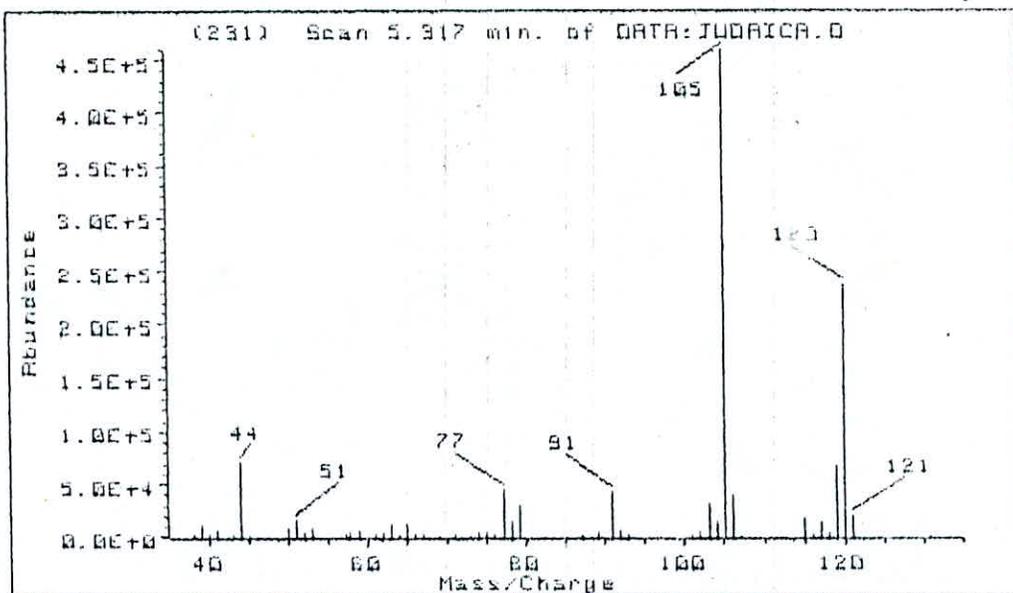
p-cymene [67b,68,69,70]



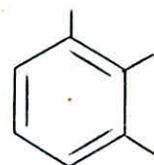
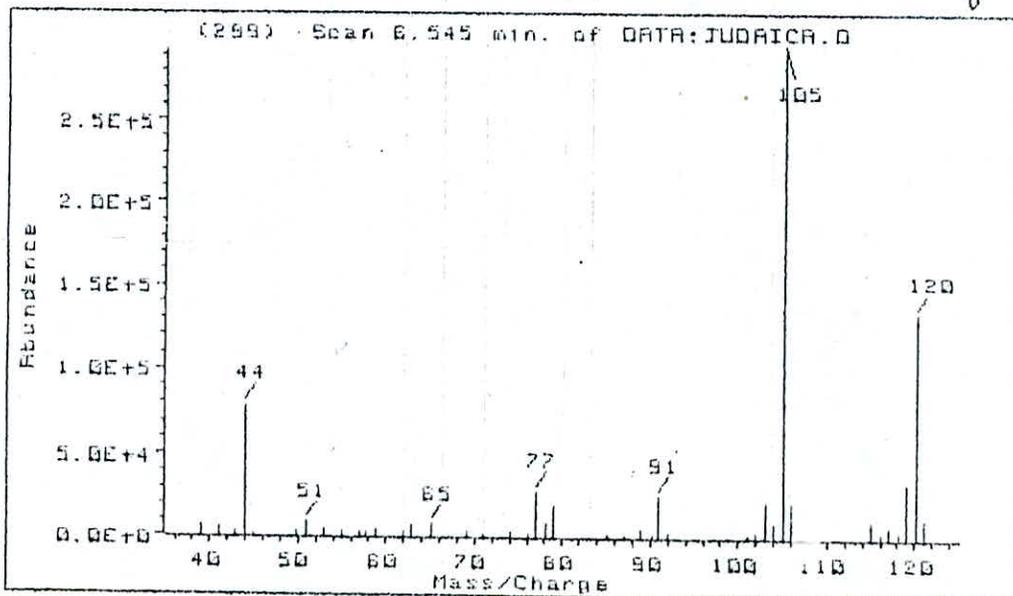
terpinolene [67b,68,69]



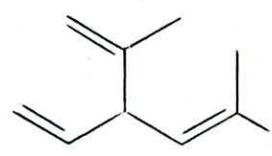
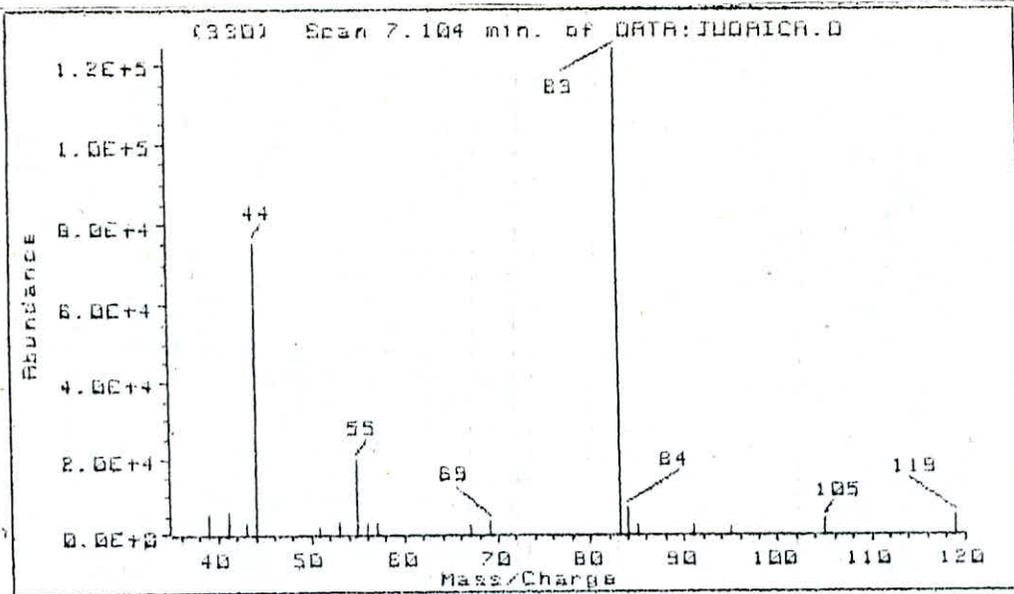
isovalerate de butyle [67b]



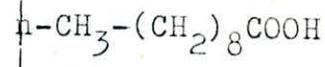
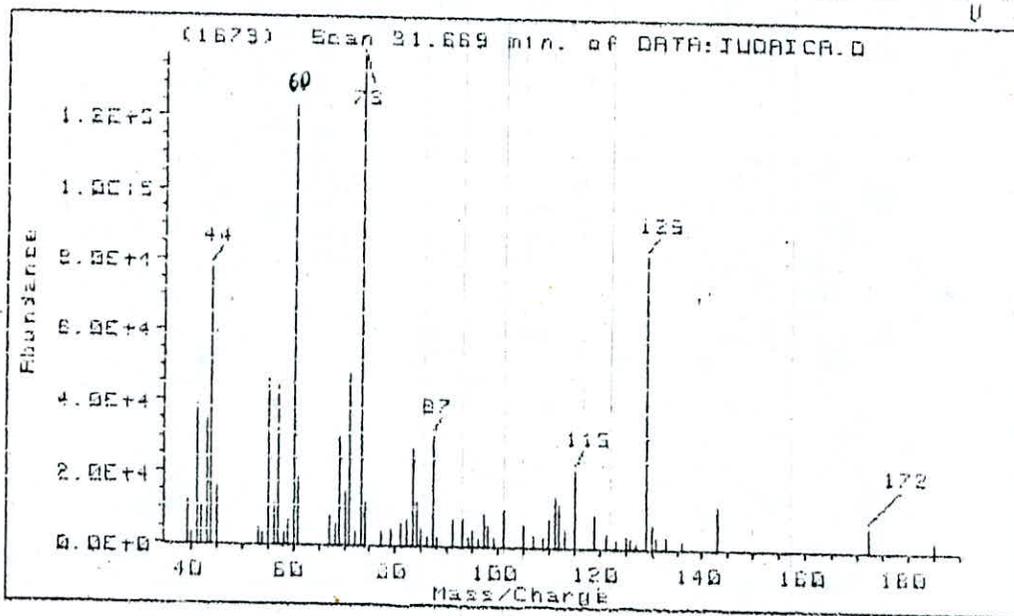
trimethyl-1,3,5-benzene (mesitylene) [67b]



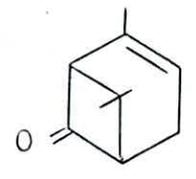
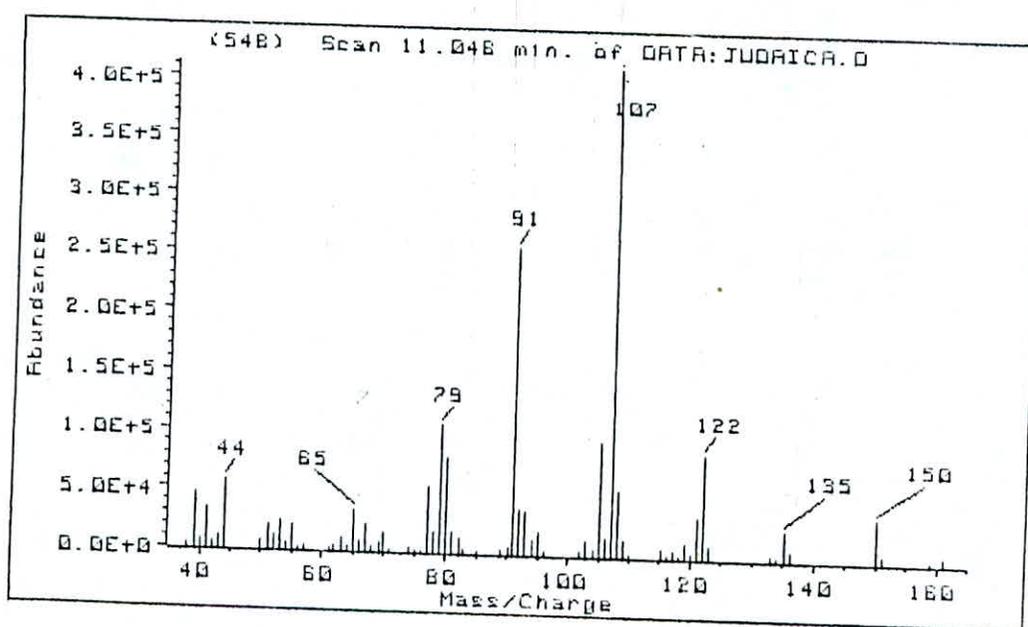
trimethyl-1,2,3-benzene [67b]



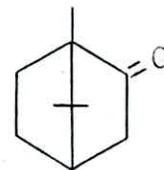
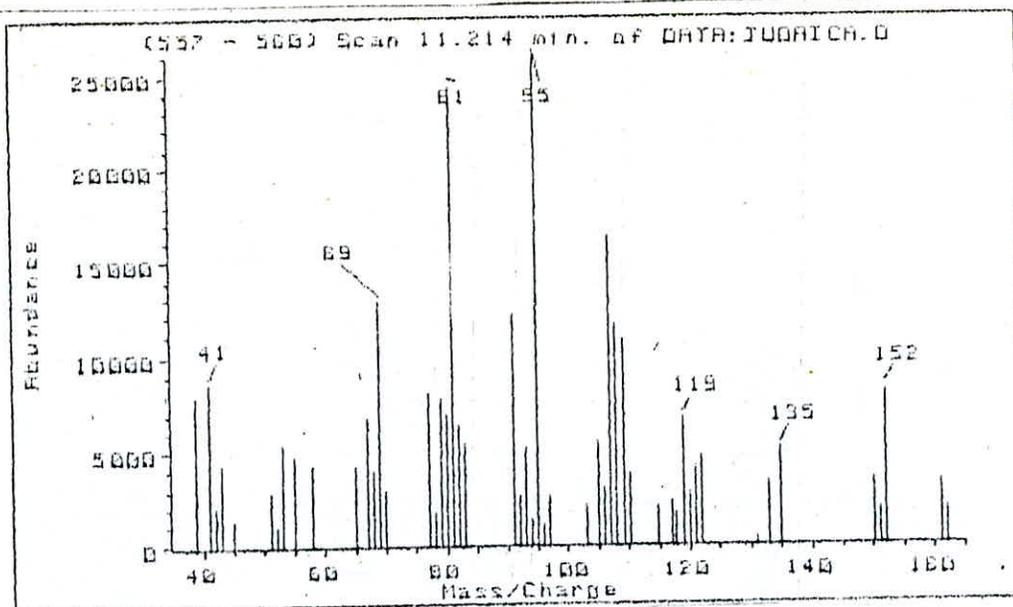
santolina triène [24].



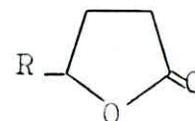
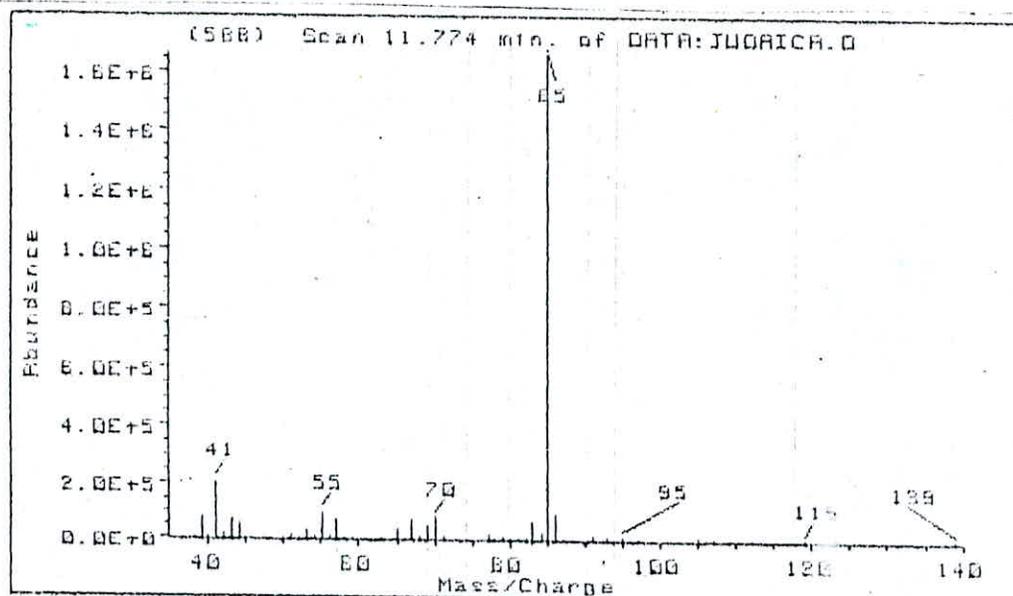
acide caprique (n-decanoïque) [67b]



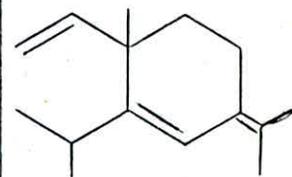
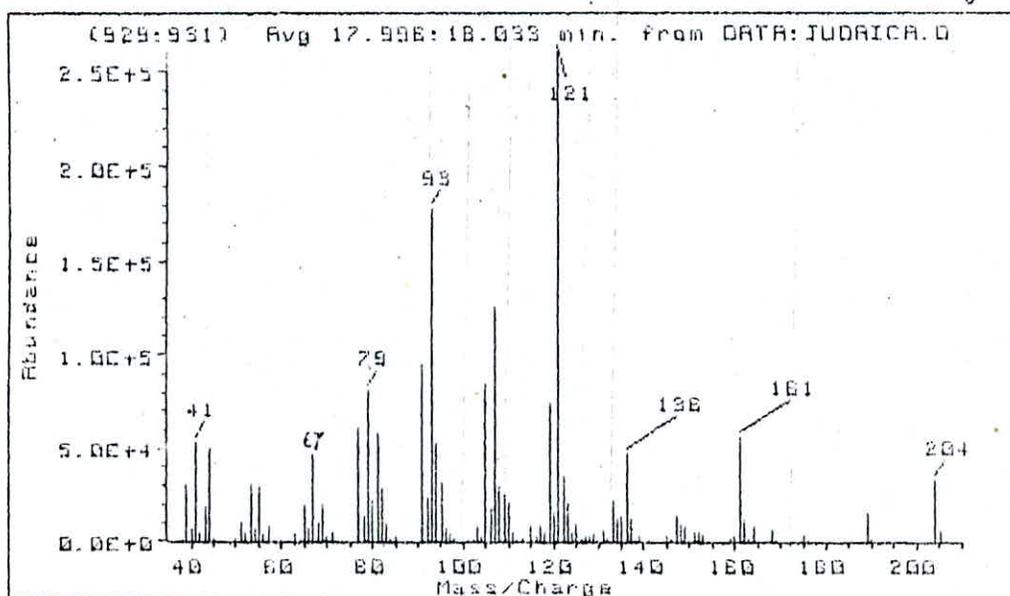
chrysanthenone [68].



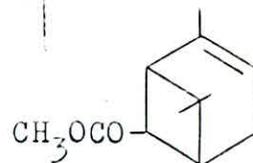
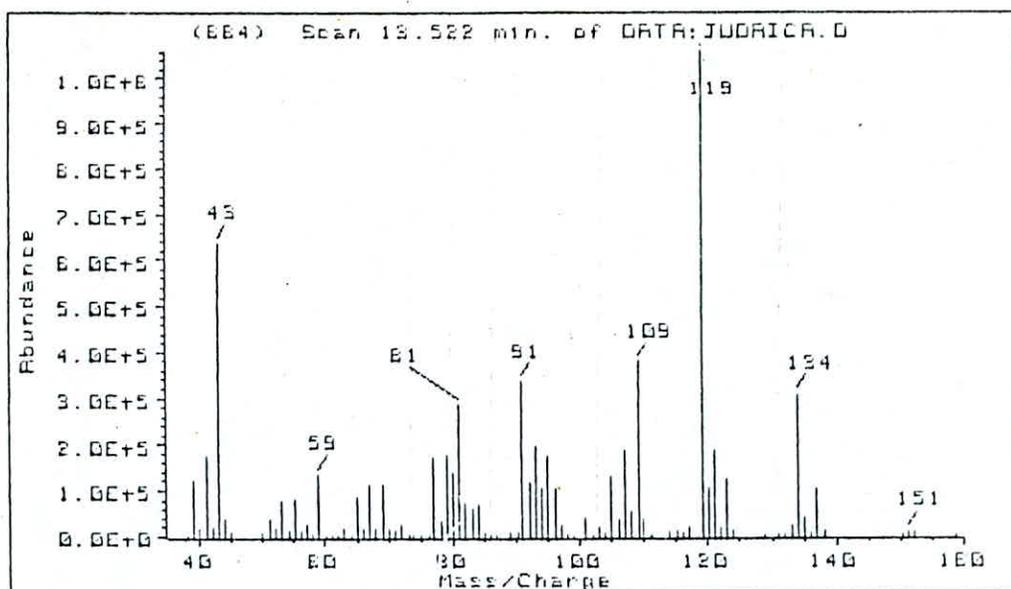
camphre [67b,68]



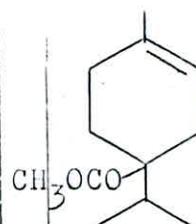
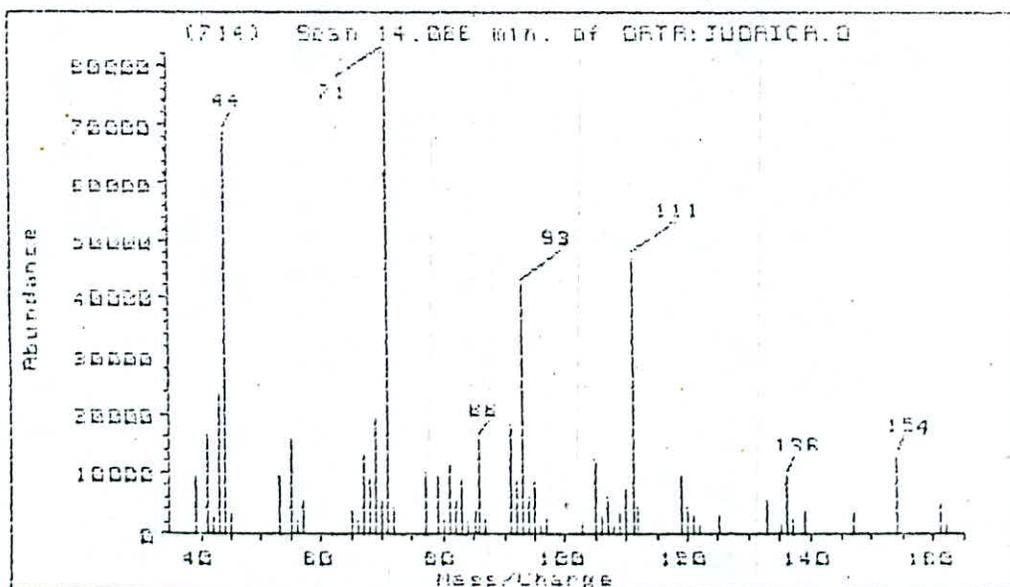
$\gamma$ -lactone [71]



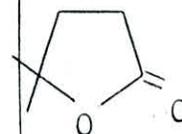
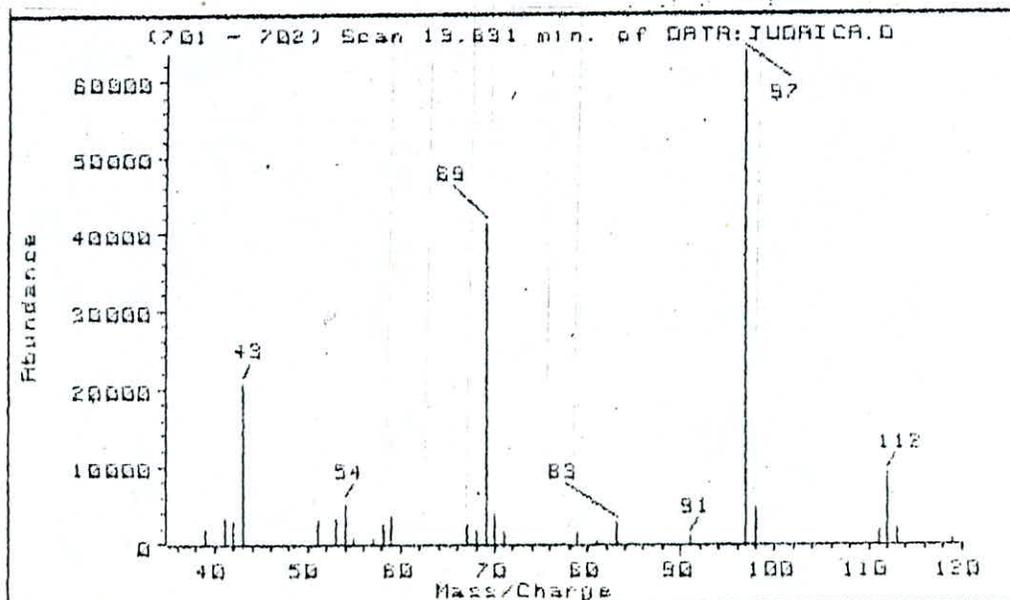
$\alpha$ -elemene [75].



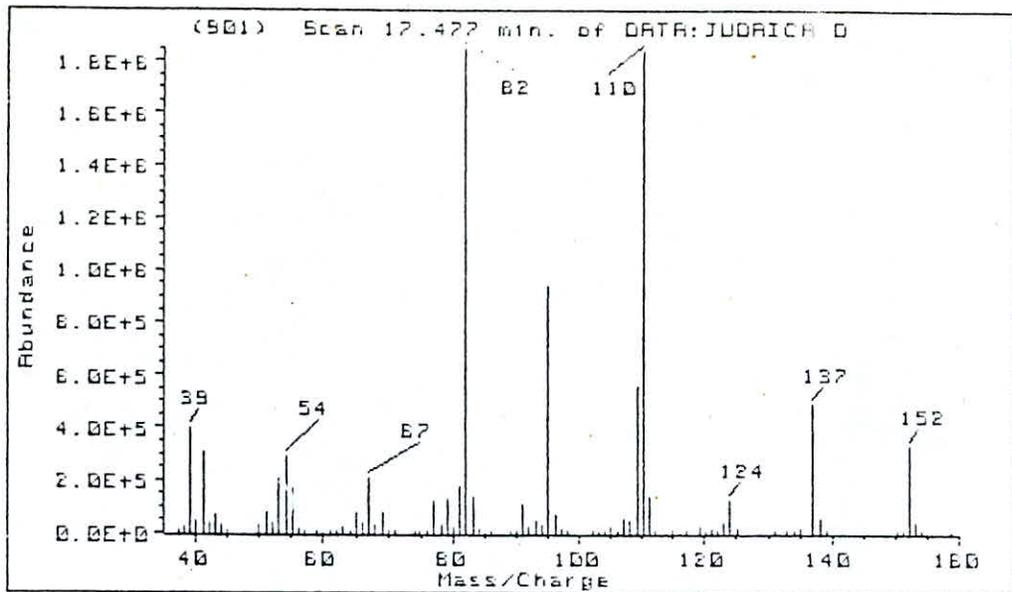
acetate de chrysanthenyle [67b, 72]



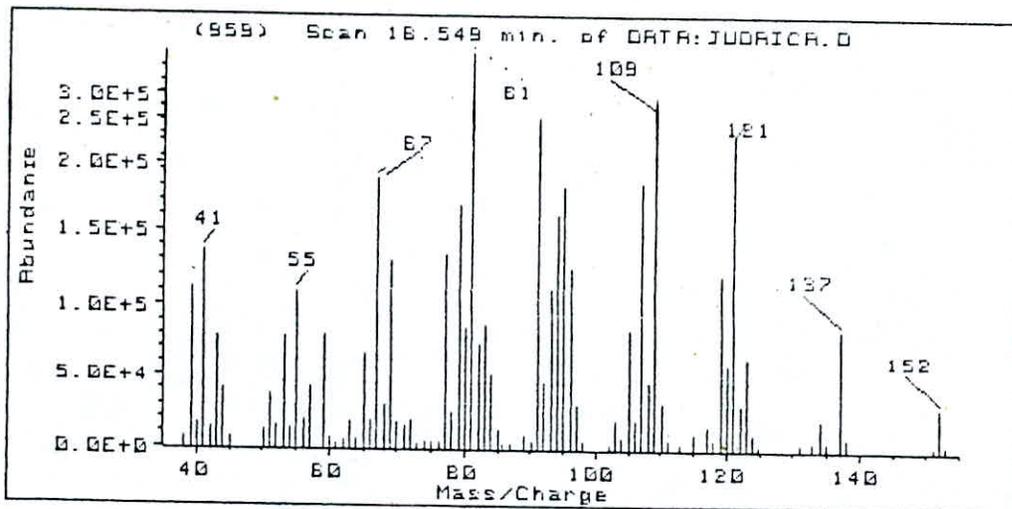
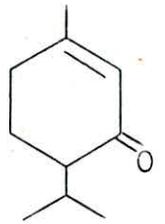
acetate de terpinen-4-yle [68]



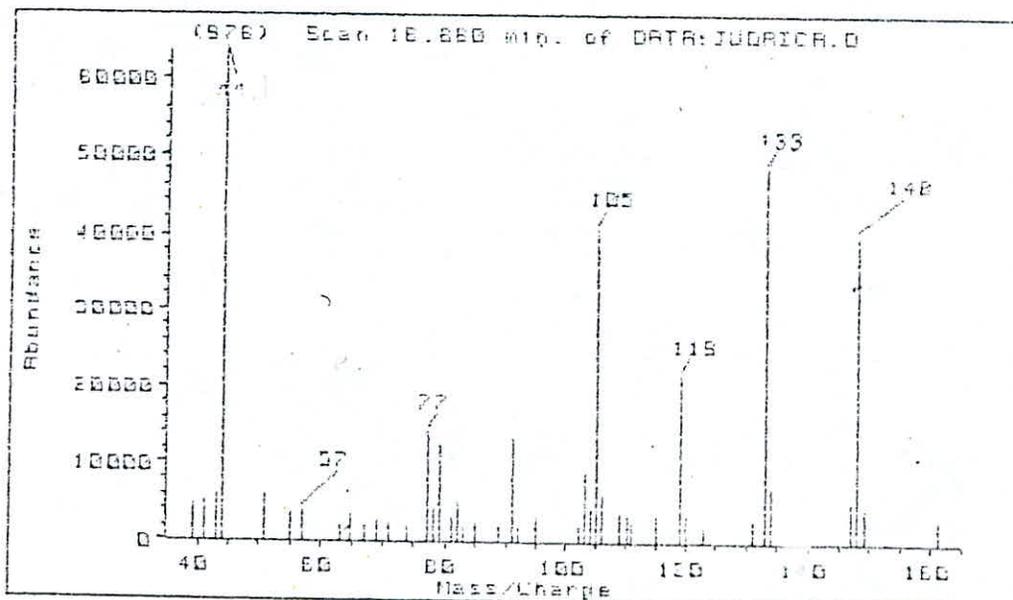
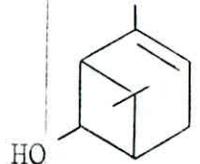
terelactone [67b, 73]



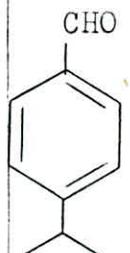
piperitone [67b,68,74]

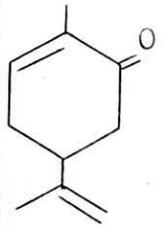
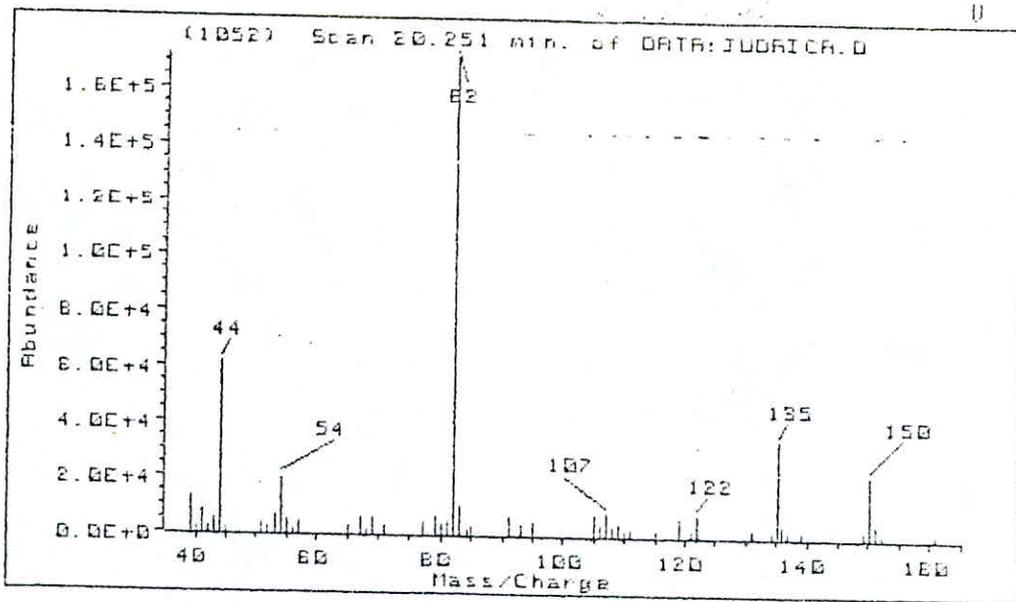


cis-chrysanthenol [72].

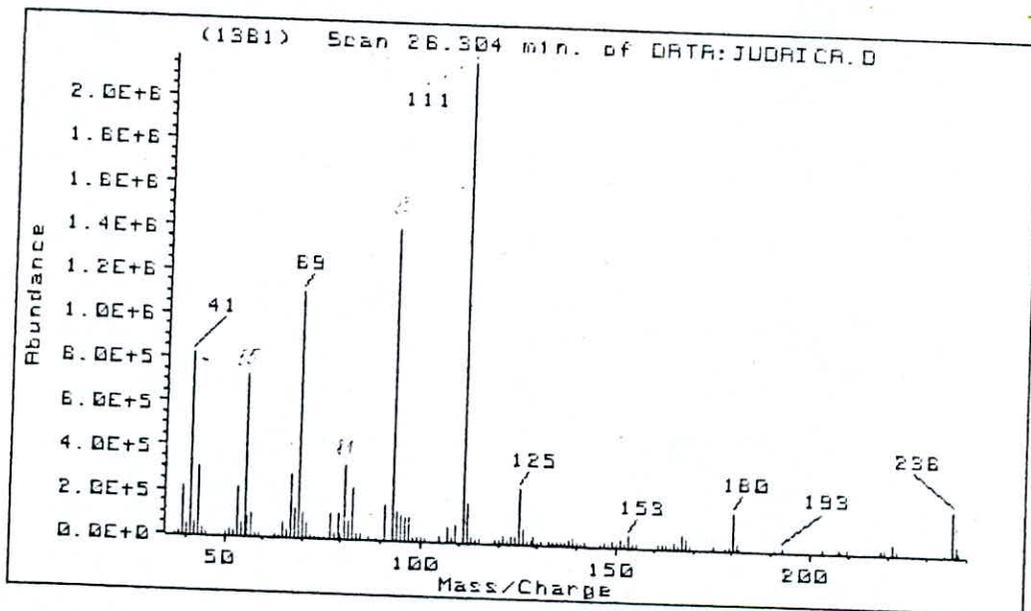


cumin aldehyde [74,76].

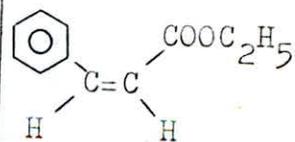
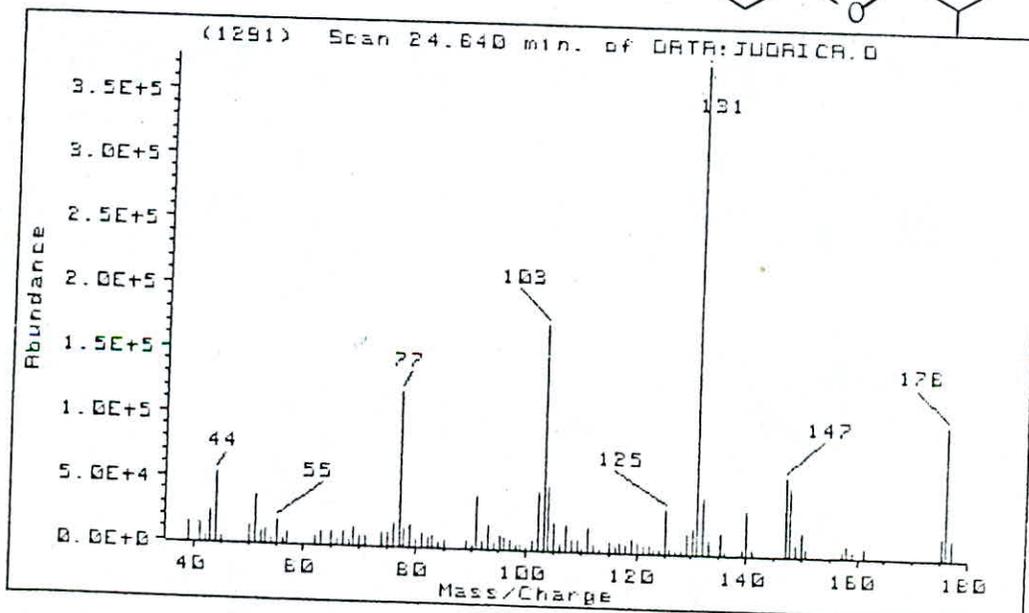
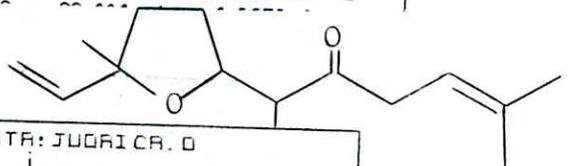




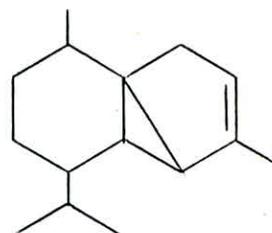
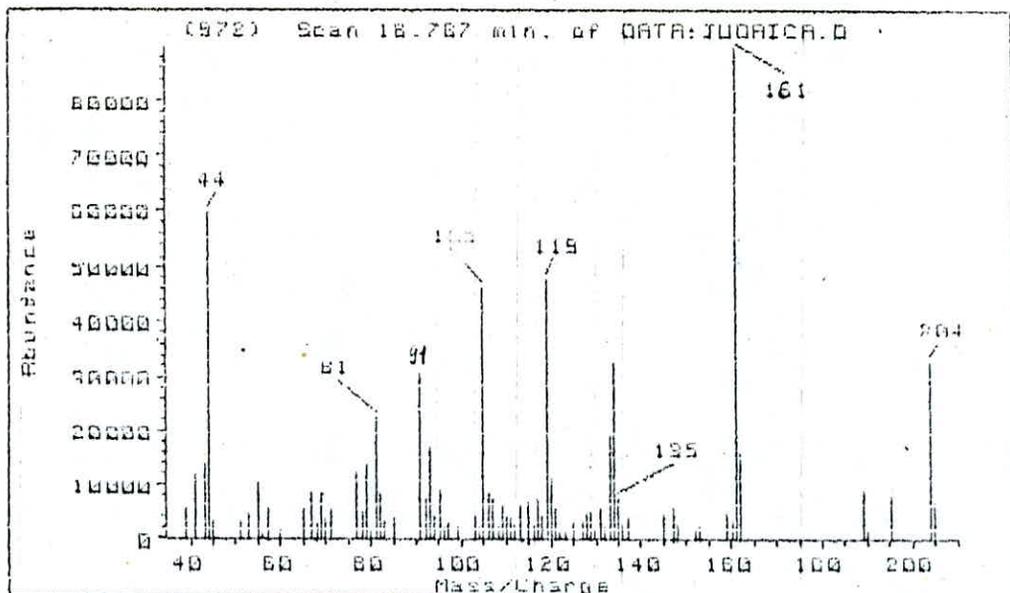
carvone [68,74].



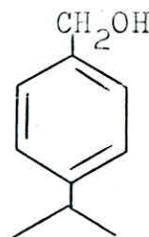
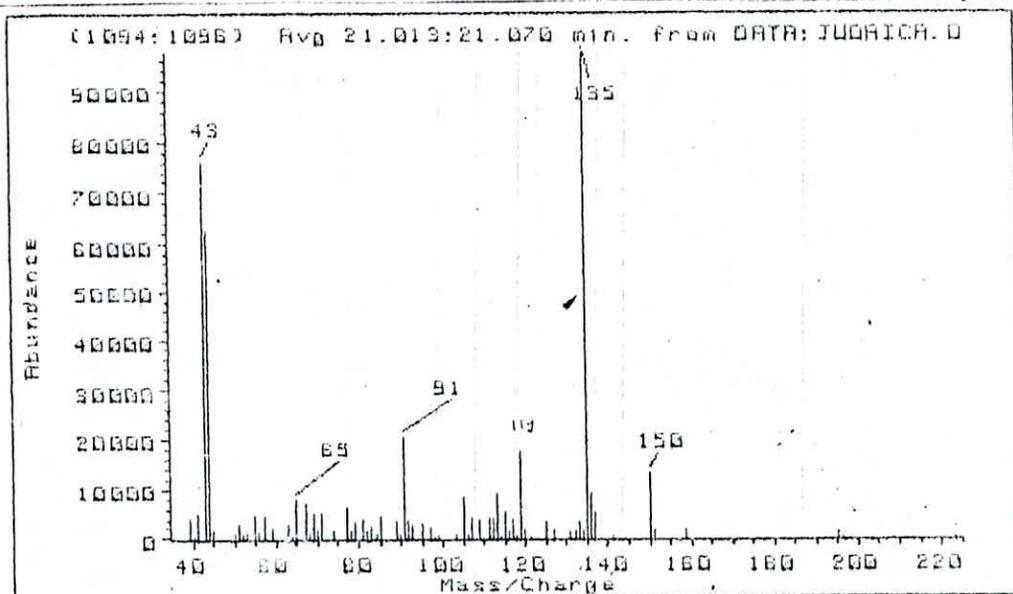
davanone [77,78].



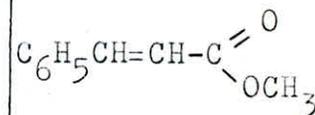
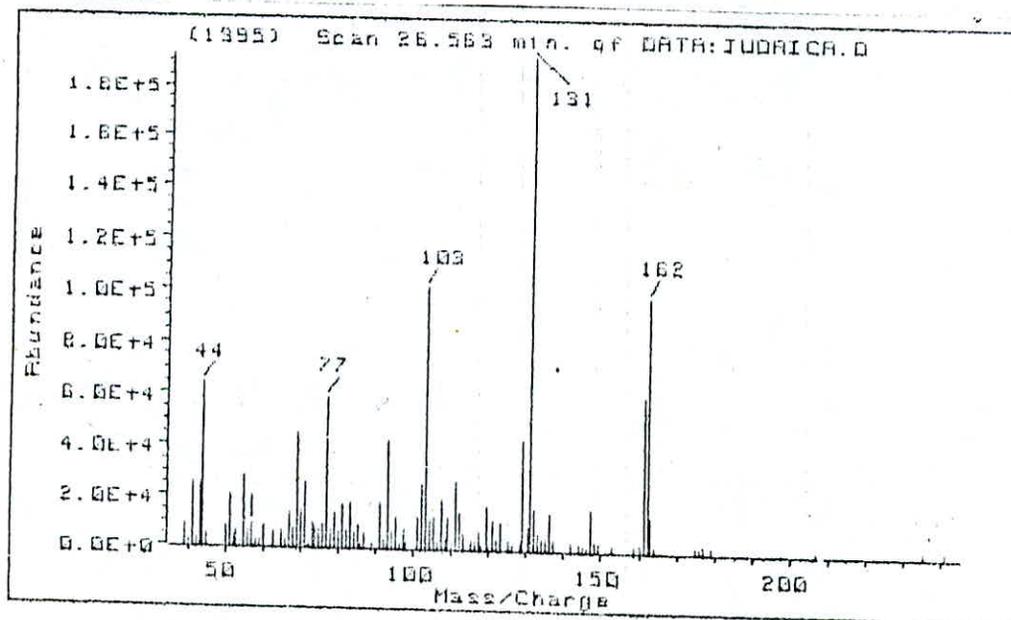
cis-cinnamate d'ethyle [67b, 21]



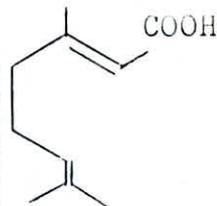
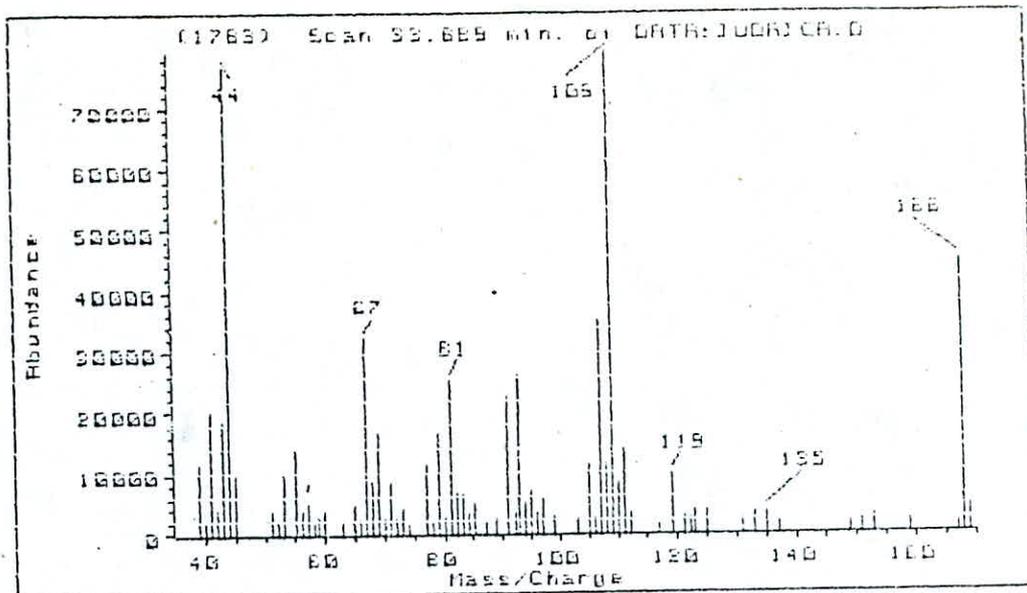
$\alpha$ -cubebene [75].



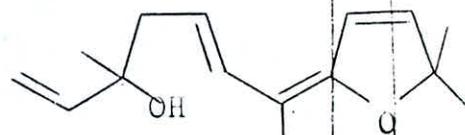
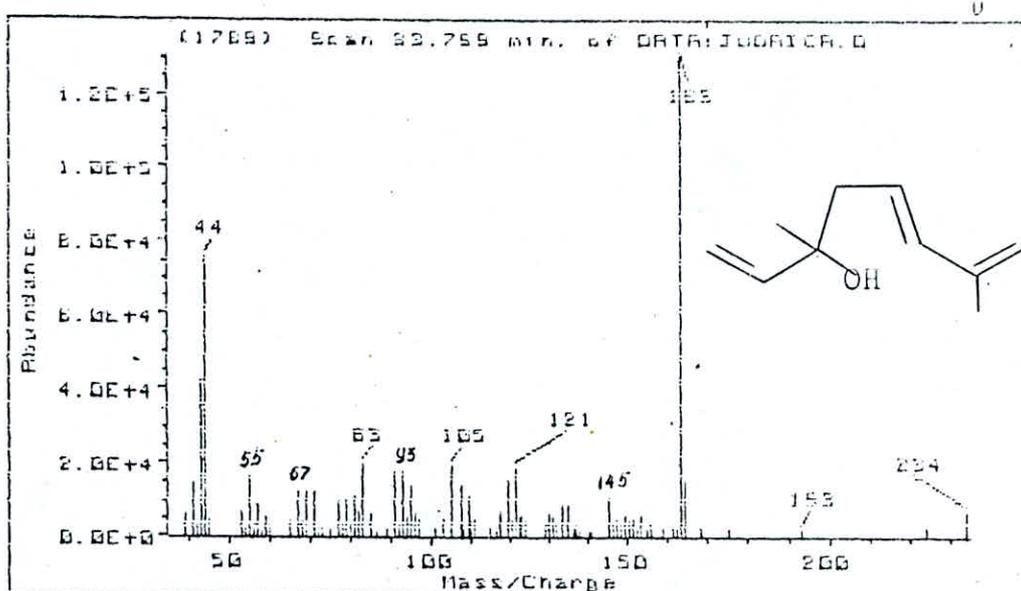
p-cymen-7-ol [67b, 68]



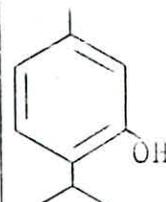
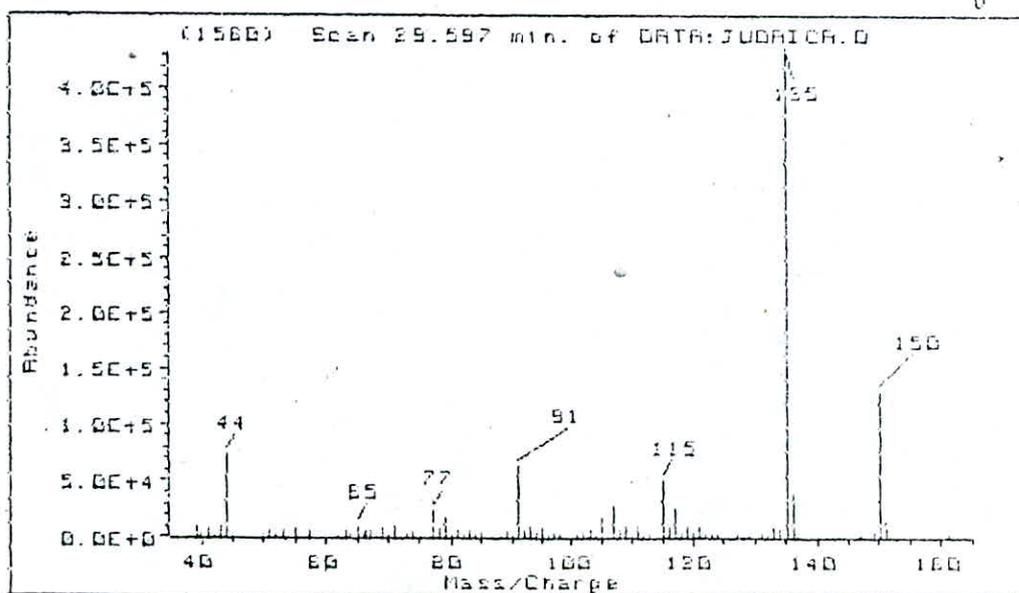
cinnamate de methyle [67b]



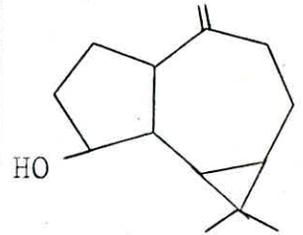
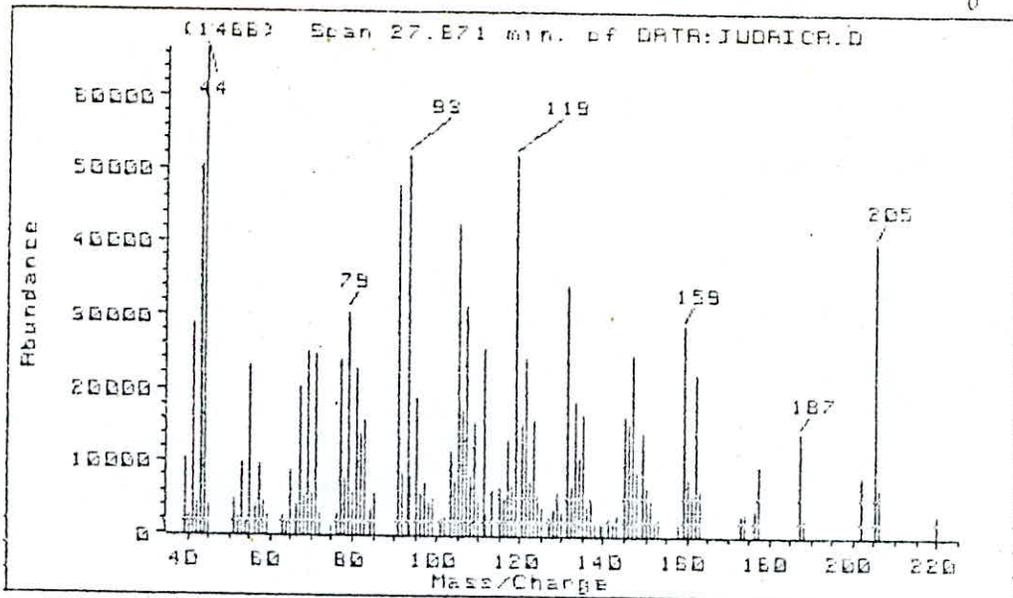
acide Z-isogeranique /dimethyl-3,7-octadien-3,6-oïque [80].



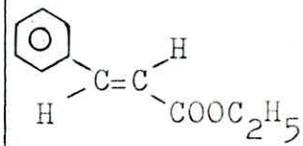
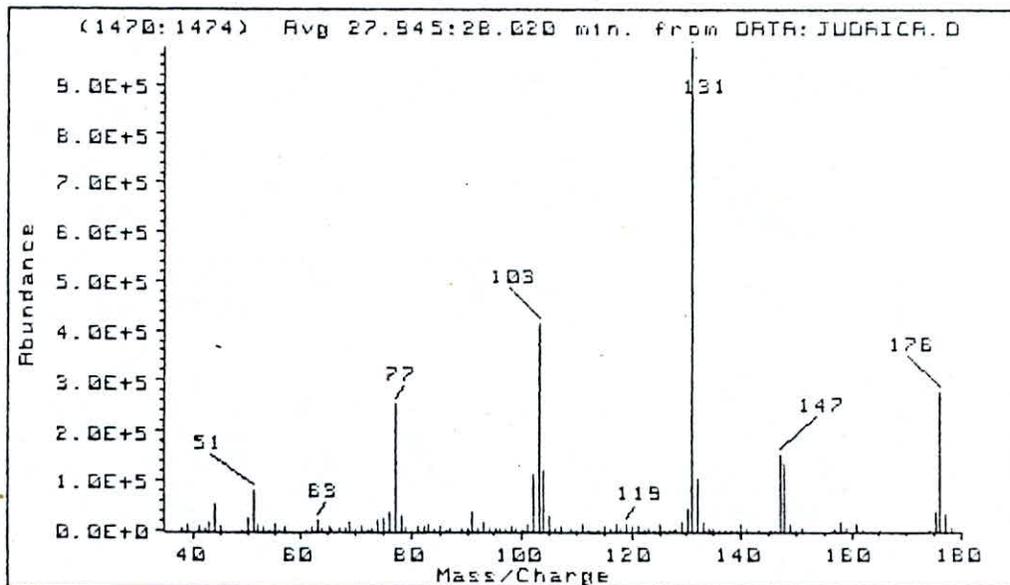
trimethyl-3,7,9-cis-oxido-8,11-dodecatetraene-1,5,7,9-ol-3 [77]



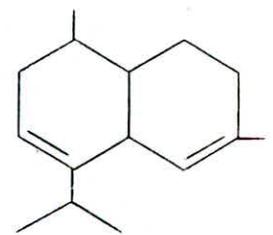
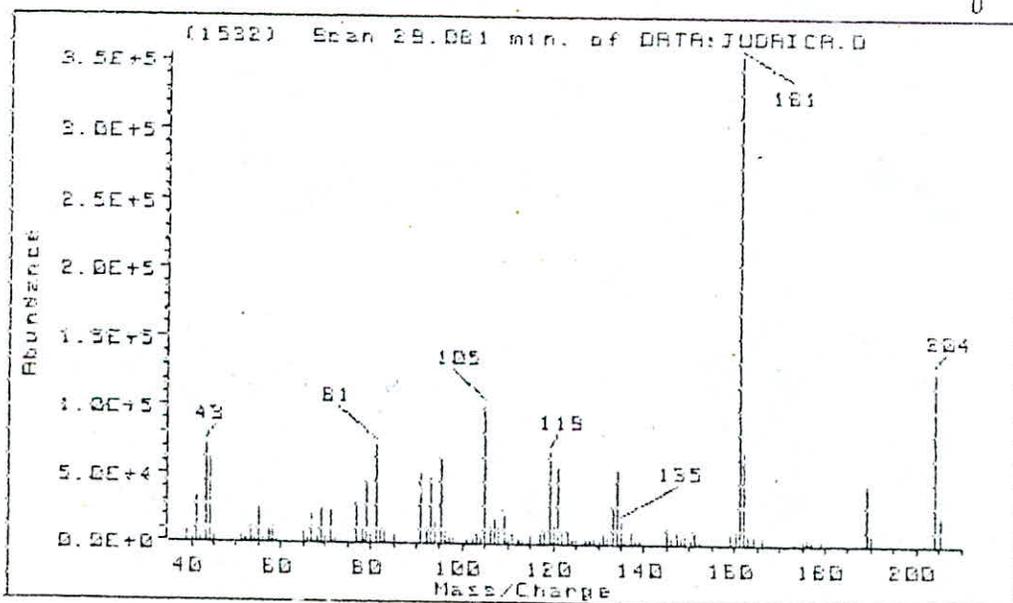
thymol [68, 79]



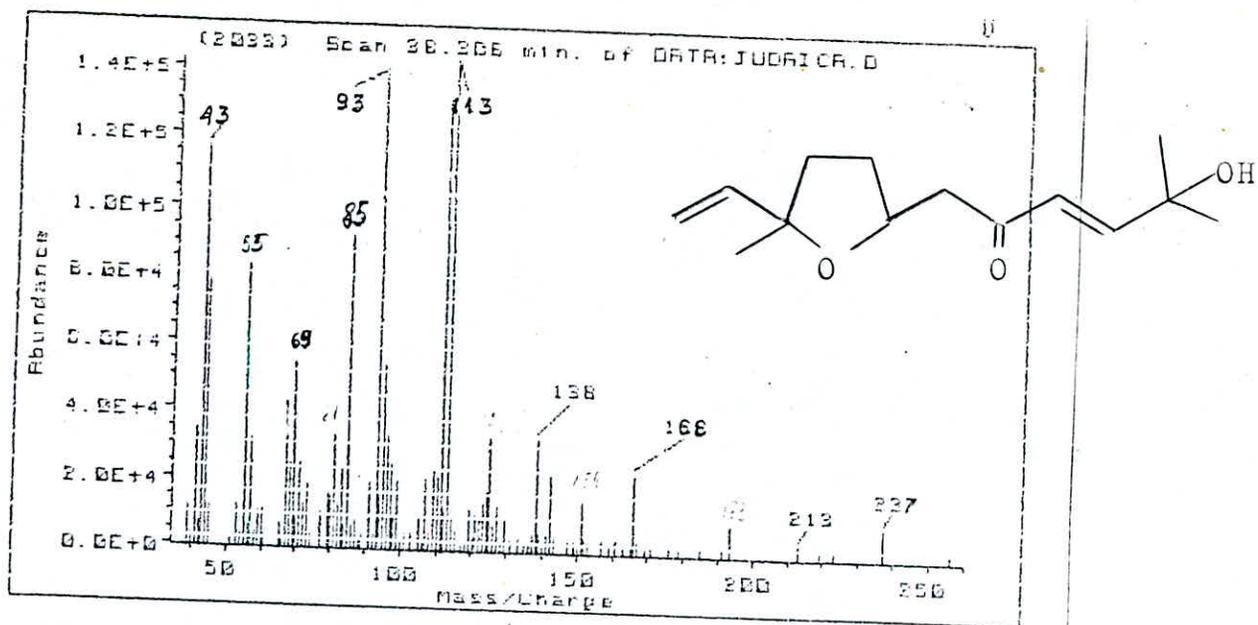
spathulenol [67b]



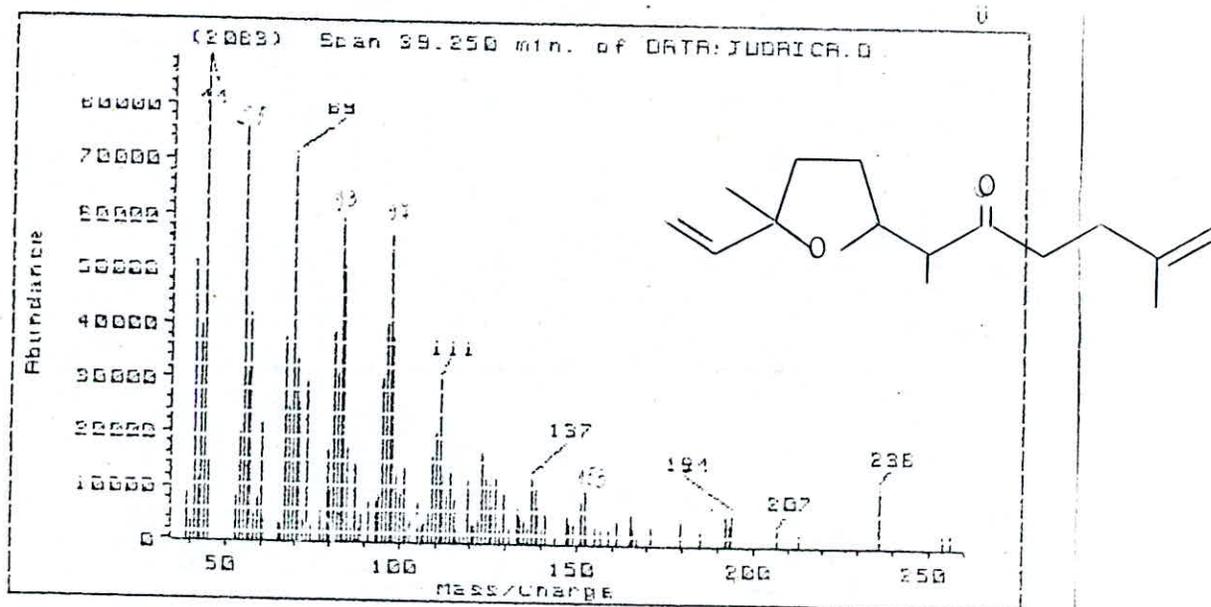
trans-cinnamate d'ethyle [67b, 21]



delta-cadinene [75].



trimethyl-2,6,10-cis-oxydo-7,10-dodecadiene-3E,11-ol-2-one-5



**ANNEXE II**  
**Chromatogrammes de l'huile essentielle**  
**primaire et secondaire obtenue a**  
**differentes temperatures du distillat**

1.53	1.34	
2.17	2.01	
2.53	2.50	
3.06	3.13	
3.70	3.70	
4.44	4.44	
4.98	4.97	
5.44	5.55	
6.11	6.11	
6.81	6.81	
7.52	7.52	
8.24	8.24	
8.77	8.77	
9.41	9.41	
10.06	10.06	
10.72	10.72	
11.40	11.40	11.12
12.10	12.10	10.86
12.81	12.81	
13.54	13.54	12.78
14.28	14.28	
15.04	15.04	
15.81	15.81	
16.60	16.60	
17.40	17.40	17.05
18.22	18.22	17.78
19.05	19.05	
19.90	19.90	
20.77	20.77	
21.66	21.66	
22.57	22.57	
23.50	23.50	
24.45	24.45	24.00
25.42	25.42	
26.41	26.41	
27.42	27.42	
28.45	28.45	
29.50	29.50	
30.57	30.57	
31.66	31.66	
32.77	32.77	
33.90	33.90	
35.05	35.05	
36.22	36.22	
37.41	37.41	
38.62	38.62	
39.85	39.85	
41.10	41.10	
42.37	42.37	
43.66	43.66	
44.97	44.97	
46.30	46.30	
47.65	47.65	
49.02	49.02	
50.41	50.41	
51.82	51.82	
53.25	53.25	
54.70	54.70	
56.17	56.17	
57.66	57.66	
59.17	59.17	
60.70	60.70	
62.25	62.25	
63.82	63.82	
65.41	65.41	
67.02	67.02	
68.65	68.65	
70.30	70.30	
71.97	71.97	
73.66	73.66	
75.37	75.37	
77.10	77.10	
78.85	78.85	
80.62	80.62	
82.41	82.41	
84.22	84.22	
86.05	86.05	
87.90	87.90	
89.77	89.77	
91.66	91.66	
93.57	93.57	
95.50	95.50	
97.45	97.45	
99.42	99.42	
101.41	101.41	
103.42	103.42	
105.45	105.45	
107.50	107.50	
109.57	109.57	
111.66	111.66	
113.77	113.77	
115.90	115.90	
118.05	118.05	
120.22	120.22	
122.41	122.41	
124.62	124.62	
126.85	126.85	
129.10	129.10	
131.37	131.37	
133.66	133.66	
135.97	135.97	
138.30	138.30	
140.65	140.65	
143.02	143.02	
145.41	145.41	
147.82	147.82	
150.25	150.25	
152.70	152.70	
155.17	155.17	
157.66	157.66	
160.17	160.17	
162.70	162.70	
165.25	165.25	
167.82	167.82	
170.41	170.41	
173.02	173.02	
175.65	175.65	
178.30	178.30	
180.97	180.97	
183.66	183.66	
186.37	186.37	
189.10	189.10	
191.85	191.85	
194.62	194.62	
197.41	197.41	
200.22	200.22	
203.05	203.05	
205.90	205.90	
208.77	208.77	
211.66	211.66	
214.57	214.57	
217.50	217.50	
220.45	220.45	
223.42	223.42	
226.41	226.41	
229.42	229.42	
232.45	232.45	
235.50	235.50	
238.57	238.57	
241.66	241.66	
244.77	244.77	
247.90	247.90	
251.05	251.05	
254.22	254.22	
257.41	257.41	
260.62	260.62	
263.85	263.85	
267.10	267.10	
270.37	270.37	
273.66	273.66	
276.97	276.97	
280.30	280.30	
283.65	283.65	
287.02	287.02	
290.41	290.41	
293.82	293.82	
297.25	297.25	
300.70	300.70	
304.17	304.17	
307.66	307.66	
311.17	311.17	
314.70	314.70	
318.25	318.25	
321.82	321.82	
325.41	325.41	
329.02	329.02	
332.65	332.65	
336.30	336.30	
340.05	340.05	
343.82	343.82	
347.61	347.61	
351.42	351.42	
355.25	355.25	
359.10	359.10	
363.05	363.05	
367.02	367.02	
371.01	371.01	
375.02	375.02	
379.05	379.05	
383.10	383.10	
387.17	387.17	
391.26	391.26	
395.37	395.37	
399.50	399.50	
403.65	403.65	
407.82	407.82	
412.01	412.01	
416.22	416.22	
420.45	420.45	
424.70	424.70	
429.05	429.05	
433.42	433.42	
437.81	437.81	
442.22	442.22	
446.65	446.65	
451.10	451.10	
455.57	455.57	
460.06	460.06	
464.57	464.57	
469.10	469.10	
473.65	473.65	
478.22	478.22	
482.81	482.81	
487.42	487.42	
492.05	492.05	
496.70	496.70	
501.37	501.37	
506.06	506.06	
510.77	510.77	
515.50	515.50	
520.25	520.25	
525.02	525.02	
529.81	529.81	
534.62	534.62	
539.45	539.45	
544.30	544.30	
549.17	549.17	
554.06	554.06	
558.97	558.97	
563.90	563.90	
568.85	568.85	
573.82	573.82	
578.81	578.81	
583.82	583.82	
588.85	588.85	
593.90	593.90	
599.05	599.05	
604.22	604.22	
609.41	609.41	
614.62	614.62	
619.85	619.85	
625.10	625.10	
630.37	630.37	
635.66	635.66	
640.97	640.97	
646.30	646.30	
651.65	651.65	
657.02	657.02	
662.41	662.41	
667.82	667.82	
673.25	673.25	
678.70	678.70	
684.17	684.17	
689.66	689.66	
695.17	695.17	
700.70	700.70	
706.25	706.25	
711.82	711.82	
717.41	717.41	
723.02	723.02	
728.65	728.65	
734.30	734.30	
740.05	740.05	
745.82	745.82	
751.61	751.61	
757.42	757.42	
763.25	763.25	
769.10	769.10	
775.05	775.05	
781.02	781.02	
787.01	787.01	
793.02	793.02	
799.05	799.05	
805.10	805.10	
811.17	811.17	
817.26	817.26	
823.37	823.37	
829.50	829.50	
835.65	835.65	
841.82	841.82	
848.01	848.01	
854.22	854.22	
860.45	860.45	
866.70	866.70	
873.05	873.05	
879.42	879.42	
885.81	885.81	
892.22	892.22	
898.65	898.65	
905.10	905.10	
911.57	911.57	
918.06	918.06	
924.57	924.57	
931.10	931.10	
937.65	937.65	
944.22	944.22	
950.81	950.81	
957.42	957.42	
964.05	964.05	
970.70	970.70	
977.37	977.37	
984.06	984.06	
990.77	990.77	
997.50	997.50	

Huile essentielle primaire obtenue à 20°C



5.22  
6.54  
7.49  
8.73  
9.21

10.85

12.68  
13.57  
14.20  
15.43  
16.22

17.97

18.63

19.40  
20.11  
21.01  
22.01  
23.26  
24.13  
24.44  
25.72  
25.63

37.15  
37.99  
38.23

17.41

Huile Essentielle Primaire obtenue a 35°C

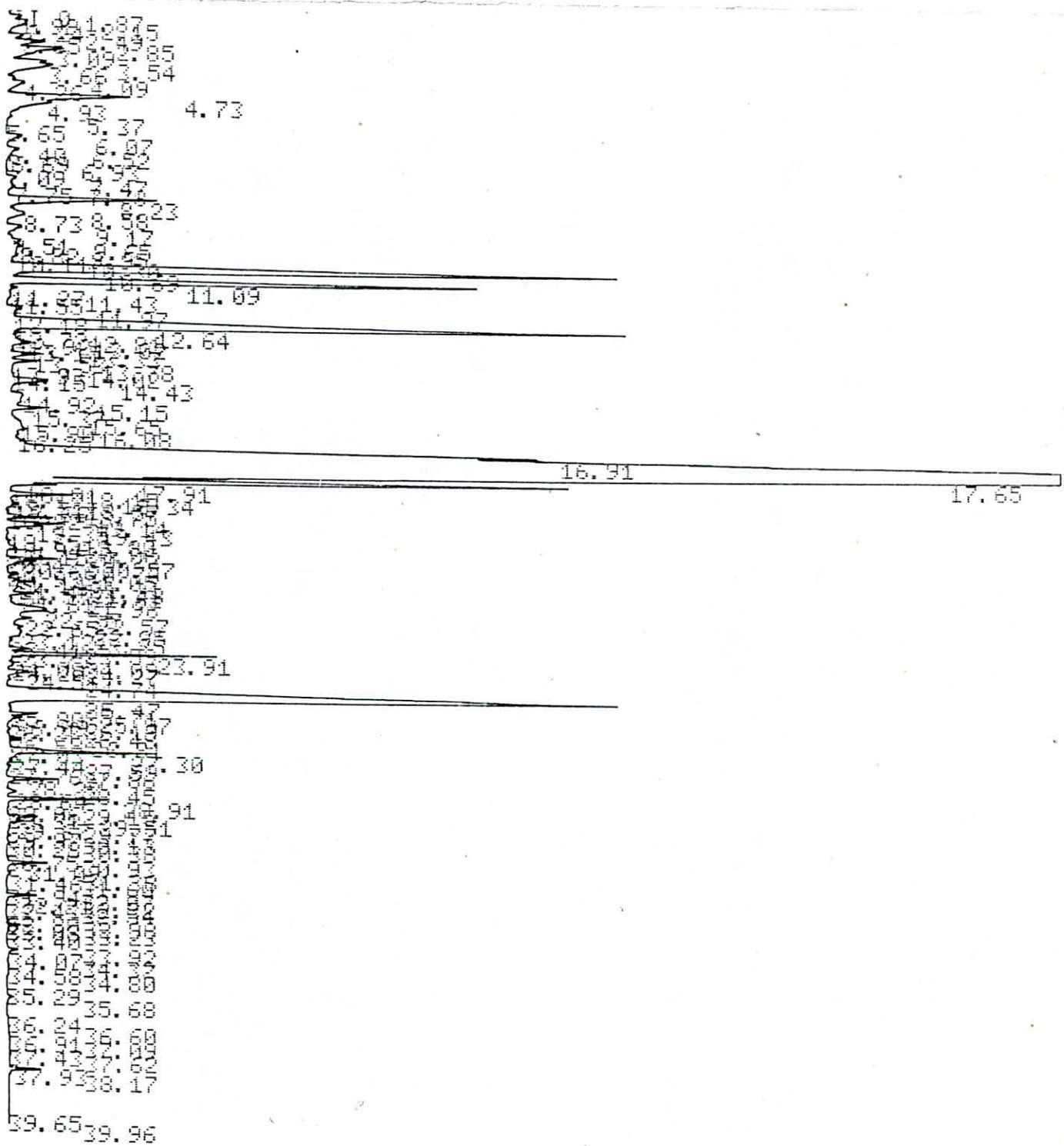
02.17	1.49
03.04	
04.11	
05.10	
06.13	6.46
07.15	7.58
08.07	8.11
09.22	8.77
10.75	9.55

10.94	11.18	75
11.57	11.42	
12.97	13.21	12.58
13.59	13.88	
14.24	14.49	
15.00	15.00	
16.06	15.93	
16.63		

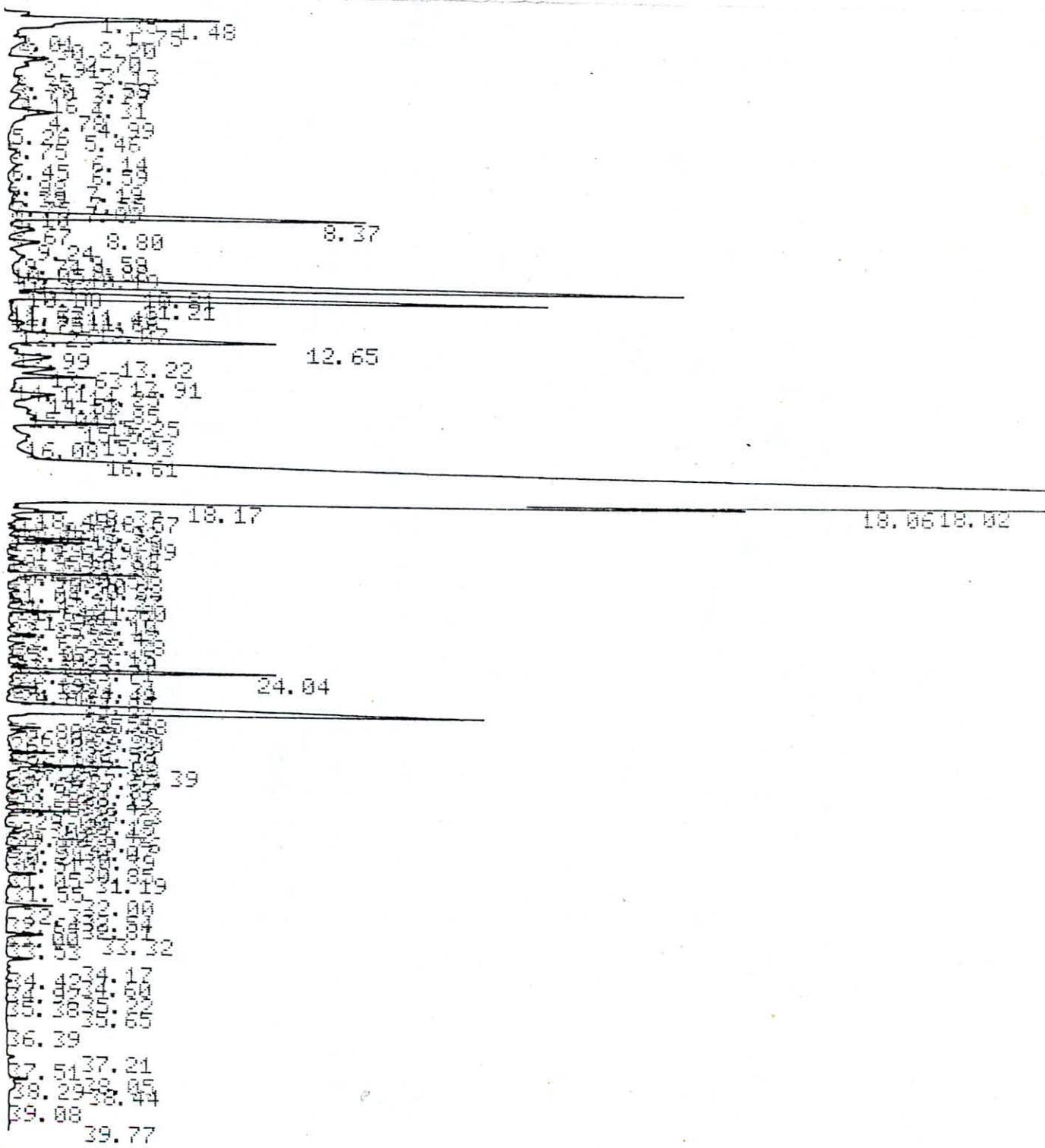
17.94	17.68
18.00	
19.00	
20.00	
21.00	
22.00	
23.00	
24.00	
25.00	
26.00	
27.00	
28.00	
29.00	
30.00	
31.00	
32.00	
33.00	
34.00	
35.00	
36.00	
37.00	
38.00	
39.00	
40.00	
41.00	
42.00	
43.00	
44.00	
45.00	
46.00	
47.00	
48.00	
49.00	
50.00	
51.00	
52.00	
53.00	
54.00	
55.00	
56.00	
57.00	
58.00	
59.00	
60.00	
61.00	
62.00	
63.00	
64.00	
65.00	
66.00	
67.00	
68.00	
69.00	
70.00	
71.00	
72.00	
73.00	
74.00	
75.00	
76.00	
77.00	
78.00	
79.00	
80.00	
81.00	
82.00	
83.00	
84.00	
85.00	
86.00	
87.00	
88.00	
89.00	
90.00	
91.00	
92.00	
93.00	
94.00	
95.00	
96.00	
97.00	
98.00	
99.00	
100.00	

24.04
25.00
26.00
27.43
28.21
29.00
30.00
31.00
32.00
33.00
34.00
35.00
36.00
37.19
38.49
39.77

Huile Essentielle Secondaire obtenue à 35°C.



Huile essentielle primaire obtenue à 45°C



Huile essentielle secondaire obtenue à 45°C

**ANNEXE III**  
**Chromatogrammes de l'huile essentielle**  
**obtenue de la plante ayant subi**  
**différents modes de stockage**

**DEBUT DE FLORAISON ( FEV 90)**

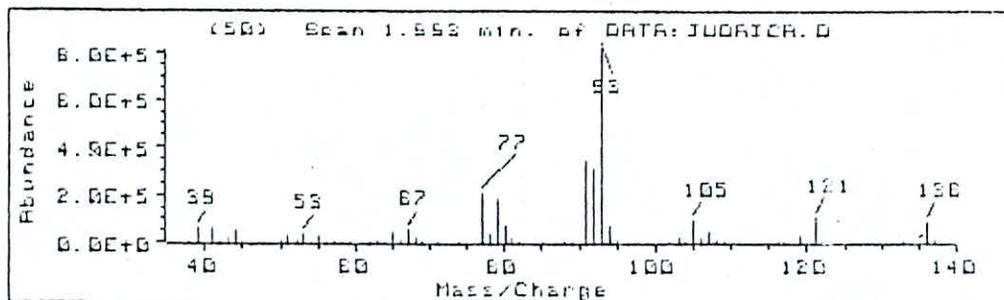
- 20- GALAL.E.E,KANDJL.A.A,ABDELATIF.M,kheder.T and Khafgy.S.M,  
planta MEDICA,25,88,1974.
- 21- Karawya M.S,Hifnawy and El Hawary S.S,Egypt Pharm Sci,20,N 1-4,P  
147-152,1979.
- 22- Zalkow.L.H ,Gordon M.M,Dickinson.C and Gelbaum.L.T,Planta Medica,  
39,P 265,1980.
- 23- METWALY.M.A,JAKUPOVIC.J,YOUNS.M.I,BOHLMANN.F,Phytochemistry,  
Vol 24,N°5,P1103-1104,1985
- 24- SALEH.MA,Biochemical systematics and Ecology,Vol 13,N°3,  
p265-269,1985.
- 25- EID.F.A,Pharmazie,41,1986.
- 26- Bouillant.M.L,These de Doctorat és sciences,Lyon,1976.
- 27- ABDALLA.S.S and ABUZARGA M.H ,planta Medica,P 322-324,1987.
- 28- Brieskorn.C.H,BiecheleW,Tetrahedron 3 LETT,P 2603-2605,1969.
- 29- komiya.T,Naruse.Y,Oshio.H,Yakuyaku Zasshi,96,P855-862,1976.
- 30- TATU.H,Industrie moderne des parfums,Ed Baillièrre.J.B vet Fils,  
1932.
- 31- Carre.P,Précis de technologie et de chimie industrielle,  
EDITION Baillièrre.J.B et Fils,1953.
- 32- BOCCHIO E,Parfums,Cosmétiques,arômes,N°63,P61,1985.
- 33- NAVES.Y.R,Technologie et chimie des parfums naturels,Edition  
Masson et cie,1974.
- 34- GILDMEISTER.FR,HOFFMANN,Les huiles essentielles,Ed Schimmel et Scie,  
Tome I,1912.
- 35- VAN WINKLE.M,Distillation,Ed Mac GRAWHILL,1967.
- 36- GROCHOWSKI.J,Distillation et rectification,polycopie ENP,  
Alger,1985-1986.
- 37- GOKHALE.N.N,MASSADA.S.Y,Int Congress oils,7,P 242,1977.

- 38- RECHENBERG, Theorie der Gewinnug and Trennung deratherischen ishm ole durch destillation, 418-441, 1910.
- 39- ZELLER. GH, Jahrb-Prakt, Pharm. Verw, Fachen, N°= 22, P291, 1851.
- 40- KOEDAM. A, Aromatics plants Basic: Basic and applied Aspects, Ed Martinus Nijhoff Publishers, La Hogue, P229-236, 1982.
- 41- KOEDAN. A, Lebensm. Uniers Forch, N°=168, P106-111, 1979.
- 42- Morin. PH, Guenther. G, Peyron. L, Richard. H, Bulletin de la societ  chimique de France , N°=5, P921-930, 1985.
- 43- GUENTHER, The essential oils, Ed Krieger, Vol I, 1972.
- 44- Bichari. M6, Projet de fin d'études, ENP, Alger, 1989.
- 45- NENOVA. N, PORTARSKAF, ZOUZOULOVA A, APOSTOLOVA B, BOVODJIEUV, Travaux scientifiques de l'institut de parfumerie, cosmetiques et production des huiles essentielles, Plovdiv tome I, P51-59, 1985.
- 46- NAVES. Y. R, PART. COSM. SAV. vol 9, N°=5, 1966.
- 47- KACHENKO G. F., AKINOV Y. A., VOLCHENKOV V. F., BOYZOV G. N., NASLO. GIROVAYA PROMICHLENOST, N°= 10, p 24-25, 1971.
- 48- Lachanche. Y, Extraction et Production des huiles essentielles de sapin et de c dre, Ed. fedarom, P 568-572, 1982.
- 49- Gueorgiev. E, Technologie de la production des huiles essentielles, edition institut superieur PLOVDIV, 1988.
- 50- DURVELLE. J. P, fabrication des essences et des parfums chimie des parfums, Ed PARIS, 1930.
- 51- CHLIAPNIKOVA A. P., CHLIAPNIKOV V. A., NASLO. GIROVAYA PROMI. CHLENOST, N=7, p 27-29, 1980.
- 52- CHLIAPNIKOVA A. P., DIKOVA E. A., TRAVAUX DE BHIEGK, tome XV, p 143-146, 1983.
- 53- RUTOVSKI V. N., CHERKASOVA A., EFIRO. NASLENAIA PROMICHLENOST, N°= 4, p. 46-51, 1984.

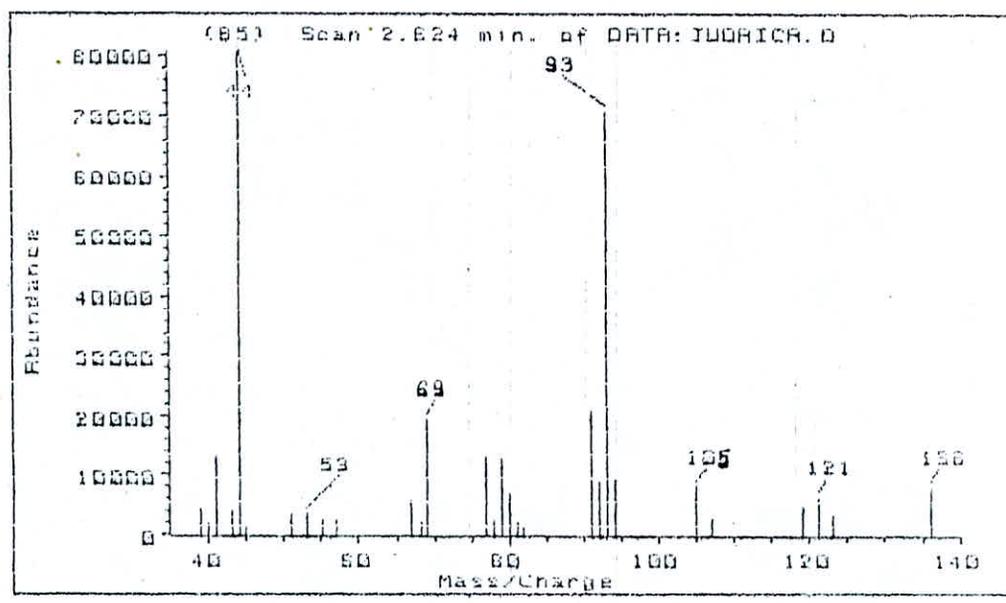
- 54- Gueorguiev.E, Stilianov.S, Guenov.N, Evaporativity and water solubility of fennel oil, IX Intern congress of essential oils, Singapore, Essential oil Technical paper, Book I, 80-83, 1983.
- 55- ISSADI, Projet de fin d'études, ENP, Alger, 1981.
- 56- WRIGHT and CONNERY, ASBC-Proceedings, 87, 1951.
- 57- GUEORGUIEV.E, These de doctorat d'état, Institut superieur de l'industrie alimentaire Plovdiv, 1988.
- 58- SCHREIER.P, Flavour 81, the horizon of identification and analysis with Mass spectrometry, ED walter de GRuyter.
- 59- NAGY.S, KLIM.M, Food Technol, N40, P95, 1986.
- 60- HAMOUN M, PELLERIN.F, Abrégé de chimie analytique, ED Masson, 1980.
- 61- MCLAFFERTY.F.W, Spectrographie de masse, ED Ediscience, 1969.
- 62- LONGEVIALLE.F, Principe de la spectrométrie de masse des substances organiques, Ed Masson, 1981.
- 63- BUDZIKIEWICZ.H, Structure Elucidation of Natural Products by mass spectrometry, Ed Holde day Inc, 2, 1964.
- 64- BEYNON.J.H, SAUNDERS.R.A, the Mass spectra of organic molecules, Elsevier Publishing Comp, 1968.
- 65- RYHAGE R, VON SYDOW E, Acta chem scand, 17, 2025, 1963.
- 66- ENZELL.C.R, APPLETON.R.A, Biochemical application of Mass spectrometry, GRWALLER, Wiley Interscience pub, 1972.
- 67a- **CHARCHARI S., TRAVAUX EN COURS, ENP, ALGER.**
- 67b- Mass spectra DATA NBS 43K.L Of Hp 5971A Mass chemical Station.
- 68- SWIGAR.A.A, Silverstein.R.M, MONOTERPENES, ALDRICH chemical company INC, Milwaukee, 1981.
- 69- Ryhage.R, VONSYDOW.E, Acta chemica Scandinavia, 17, 2025-2035, 1963.
- 70- MASSADA.Y, Analysis of essential oils by gaz chromatography and mass spectrometry, john wiley, NEW YORK, 1976.
- 71- HONKANEN.E, MOISIO.T, KARVONEN.P, Acta chemica Scandinavia, 19, 370-374, 1965.

- 72- BENJILALI.B,SARRIS.J,RICHARD.H,Science des aliments,2 ,515-527, 1982.
- 73- EPSTEIN.W,GAUDIOSO.L,Phytochemistry 23,10,2257-2262,1984.
- 74- VON SYDOW.E,Acta chemica Scandinavia,18,1099-1104,1964.
- 75- MOSHONASM.G,LUNDE.D,The FLAVOR INDUSTRY,375-378, Juin 1970.
- 76- JENNINGS.W,SHIBAMOTO.T,Qualitative analysis of Flavor and Fragrance volatiles by Glass capillary Gas chromatography, Academic press,1980.
- 77- LAMPARSKY.D,KLIMES.I,Topics in Flavor research,282-304,1985.
- 78- JORK.H,NACHTRAB.M,ARCH.NHARM.WEINHEIM,312,435-445,1979.
- 79- VON SYDOW.E,Acta chemica Scandinavia,17,2504-2512,1963.
- 80- WEYERSTAHL.F,KAUL.V.K,WEIRAUCH.M,MARSCHALL- WEYERSTAHL.H,PLANTA MEDICA,66-72,1987.
- 81- GORDON.M.M,VAN DERVEER.D,ZALKOW.L.H JOURNAL of NATURAL products,44,4-432-440,1981.
- 82- TRANCHANT.J,Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse, Edition masson troisième ed,1982.

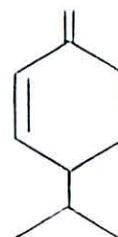
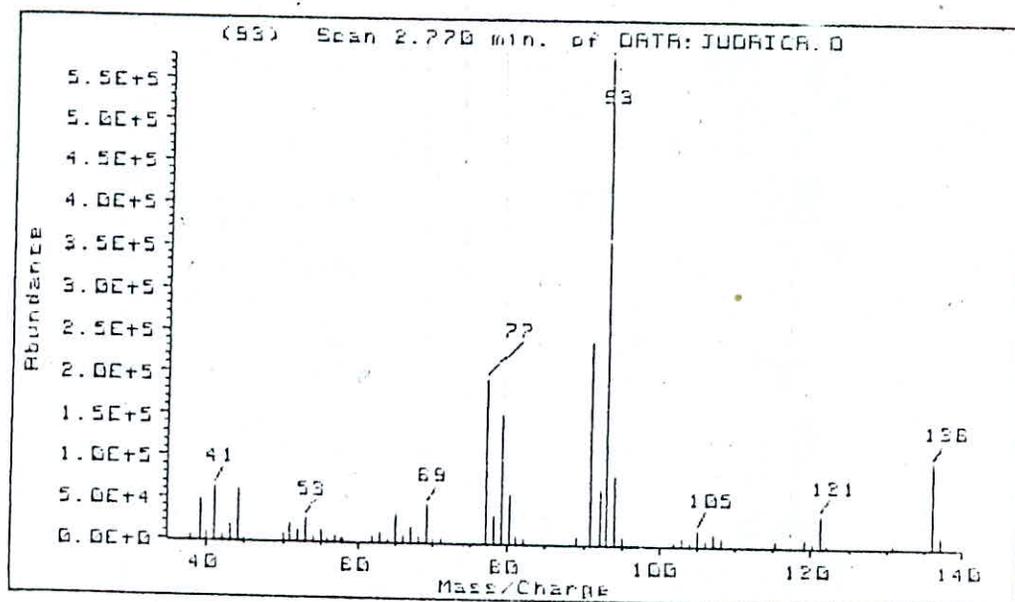
**ANNEXE I**  
**Spectres de masse des constituants**  
**de l'huile essentielle identifiés**  
**par CG-SM**



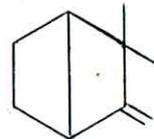
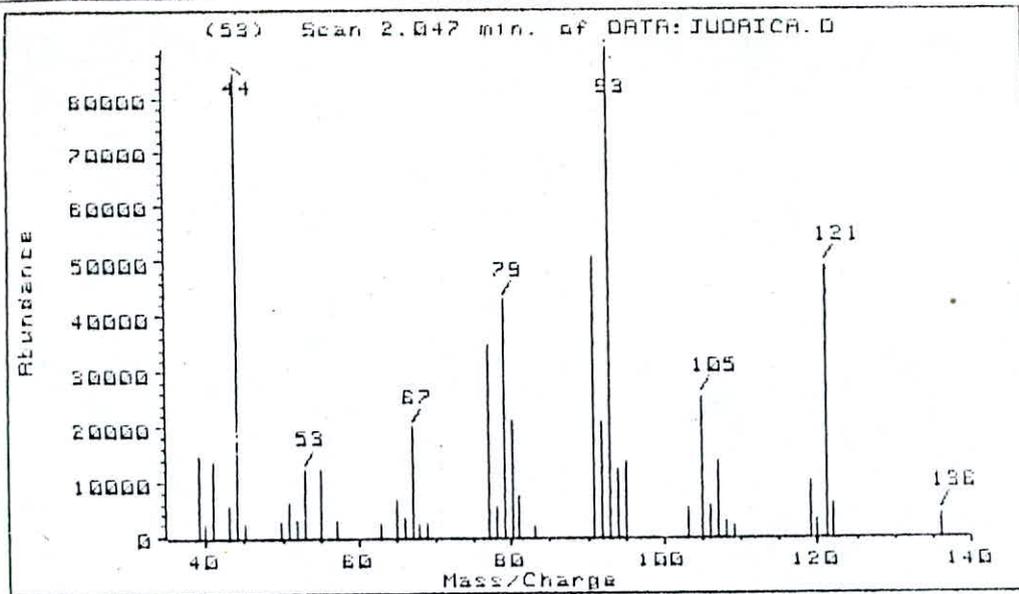
$\alpha$ -pinene [67b, 68, 69]



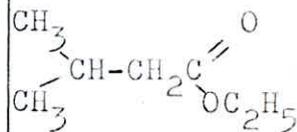
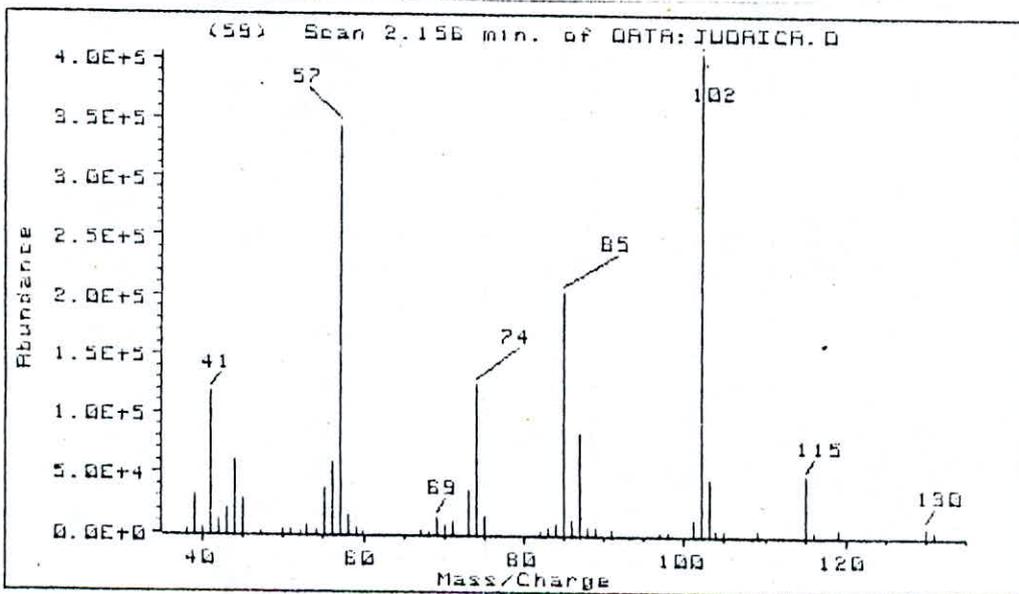
$\beta$ -pinene [67b, 68, 69]



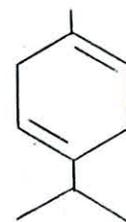
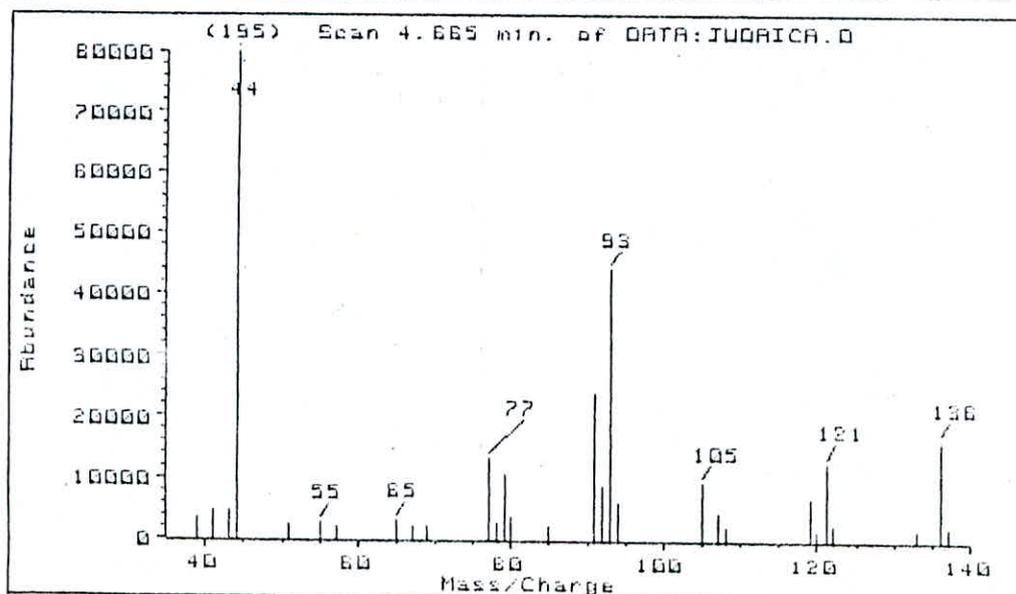
$\beta$ -phellandrene [67b, 68, 69]



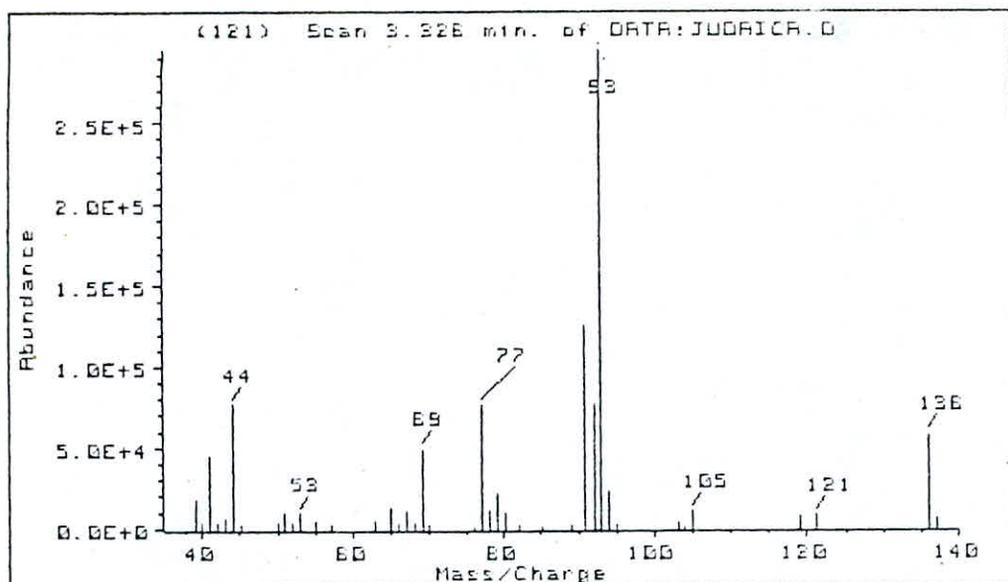
camphene [67b,68,70]



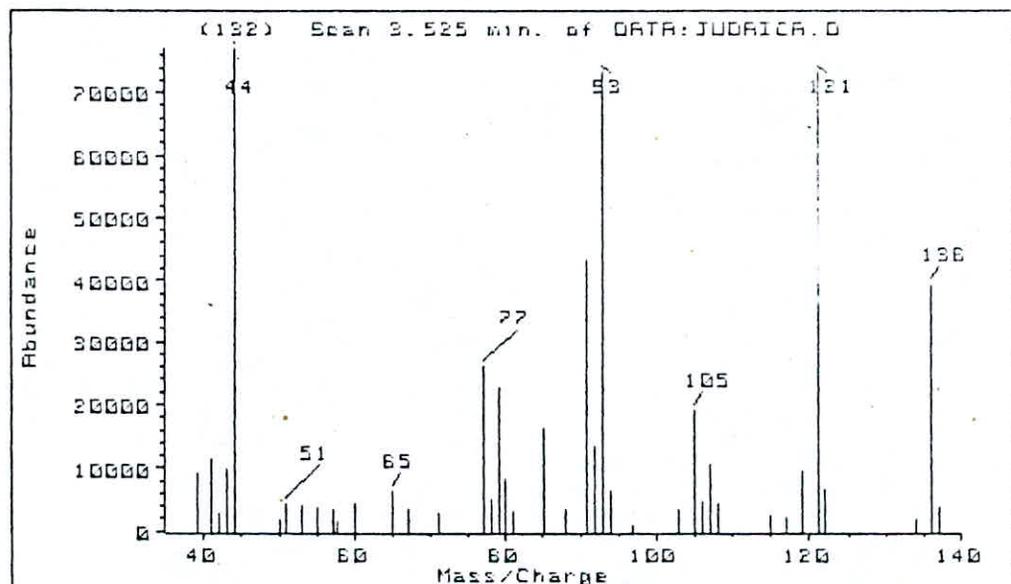
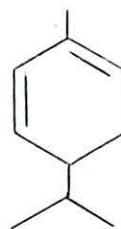
isovalerate d'ethyle [67b]



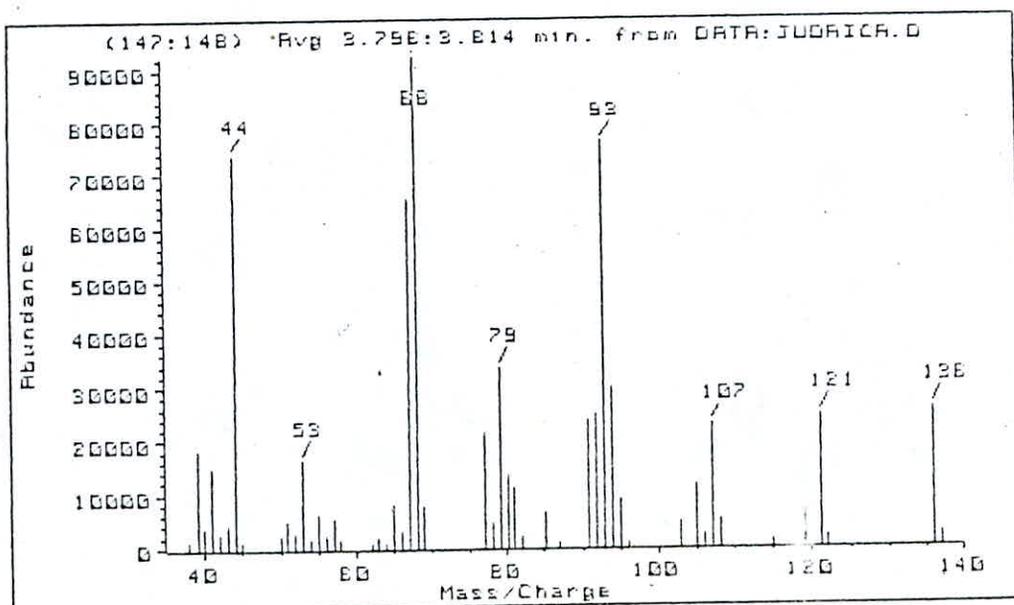
$\gamma$ -terpinène [67b,68]



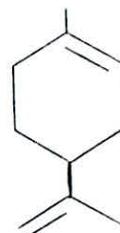
$\alpha$ -phellandrene [67b, 68]

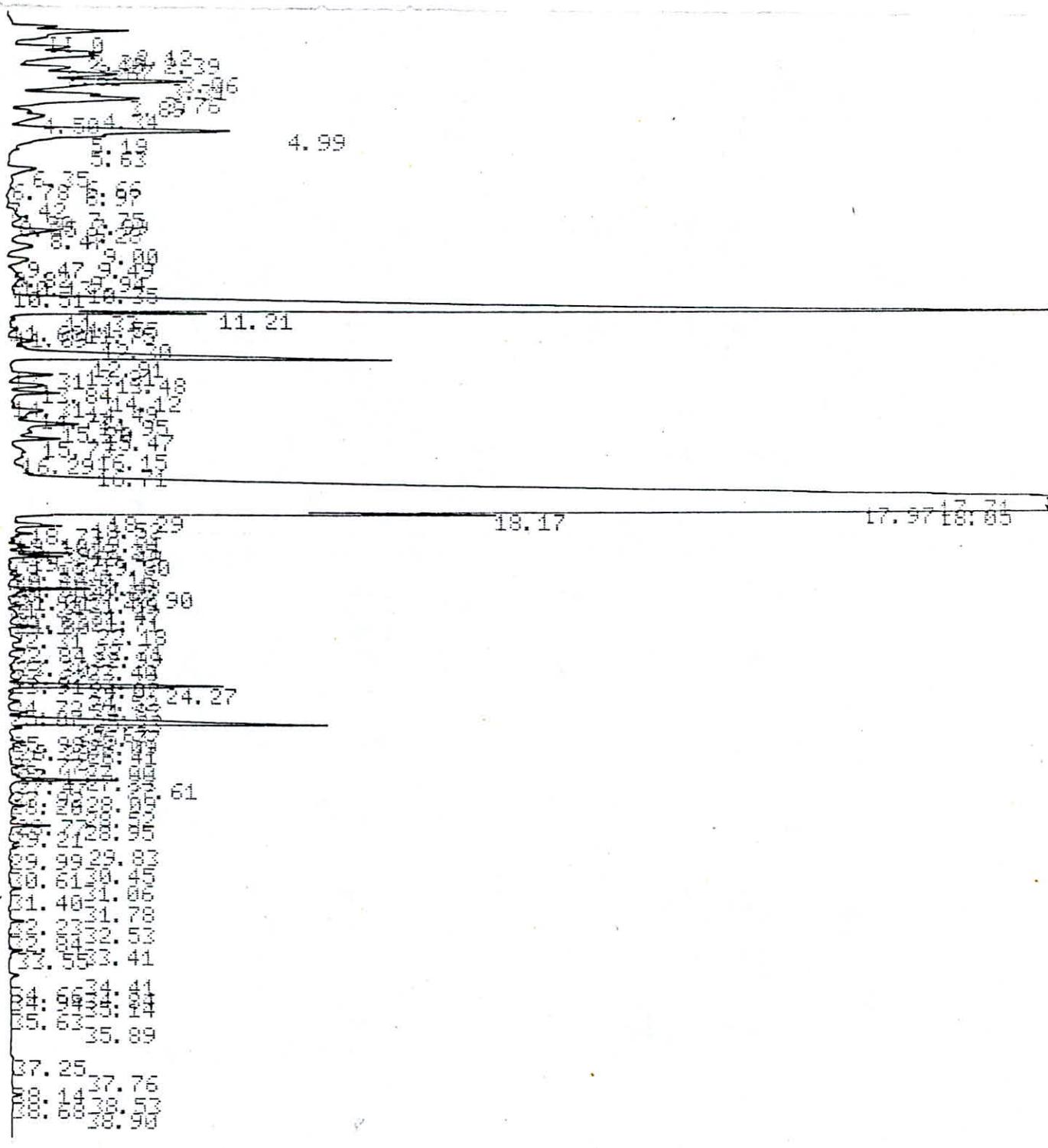


$\alpha$ -terpinene [67b, 68, 69]



limonene [67b, 68]





Plante stockée à l'abri du soleil pendant 10 jours.



192.80  
172.90  
143.64

5.48 5.48 4.87  
6.22  
6.84  
7.53  
8.22  
8.87

11.61 11.48 10.98

12.84  
13.26  
14.61  
15.36  
16.80

18.06 17.81

24.14

51  
11

39.14

Plante stockée au soleil pendant 10 jours.

2.23 05.29  
 212.97  
 3.78 3.68  
 4.44  
 5.50 5.40 4.91  
 6.86 2.8 8.71  
 7.31  
 8.91 8.42  
 9.38  
 10.46 10.41  
 11.66 11.42 11.61  
 12.41  
 13.41  
 14.41  
 15.41  
 16.41  
 17.41  
 18.41  
 19.41  
 20.41

21.41  
 22.41  
 23.41  
 24.41  
 25.41  
 26.41  
 27.41  
 28.41  
 29.41  
 30.41  
 31.41  
 32.41  
 33.41  
 34.41  
 35.41  
 36.41  
 37.67  
 38.41

**FIN DE FLORAISON ( AVRIL 90)**





**ANNEXE IV**  
**Chromatogrammes de l'huile essentielle**  
**obtenue a differentes periodes**  
**de vegetation**

~~1.34~~ 1.34  
~~2.17~~ 2.17 2.22 2.51  
~~2.58~~ 2.58 3.13  
~~3.58~~ 3.58 3.70  
~~4.29~~ 4.29  
~~4.98~~ 4.98 4.978  
~~5.44~~ 5.44  
~~6.11~~ 6.11  
~~6.81~~ 6.81 6.55  
~~7.52~~ 7.52 7.19  
~~8.23~~ 8.23  
~~8.94~~ 8.94  
~~9.65~~ 9.65  
~~10.36~~ 10.36

---

~~11.07~~ 11.07 11.12 10.85  
~~11.78~~ 11.78

---

~~12.49~~ 12.49 12.76  
~~13.20~~ 13.20

---

~~13.91~~ 13.91 13.61  
~~14.62~~ 14.62 14.23  
~~15.33~~ 15.33 15.98  
~~16.04~~ 16.04 15.91  
~~16.75~~ 16.75

---

~~17.46~~ 17.46 17.05 17.78  
~~18.17~~ 18.17

~~18.88~~ 18.88  
~~19.59~~ 19.59  
~~20.30~~ 20.30  
~~21.01~~ 21.01  
~~21.72~~ 21.72  
~~22.43~~ 22.43  
~~23.14~~ 23.14  
~~23.85~~ 23.85  
~~24.56~~ 24.56  
~~25.27~~ 25.27  
~~25.98~~ 25.98  
~~26.69~~ 26.69  
~~27.40~~ 27.40  
~~28.11~~ 28.11  
~~28.82~~ 28.82  
~~29.53~~ 29.53  
~~30.24~~ 30.24  
~~30.95~~ 30.95  
~~31.66~~ 31.66  
~~32.37~~ 32.37  
~~33.08~~ 33.08  
~~33.79~~ 33.79  
~~34.50~~ 34.50  
~~35.21~~ 35.21  
~~35.92~~ 35.92  
~~36.63~~ 36.63  
~~37.34~~ 37.34  
~~38.05~~ 38.05  
~~38.76~~ 38.76

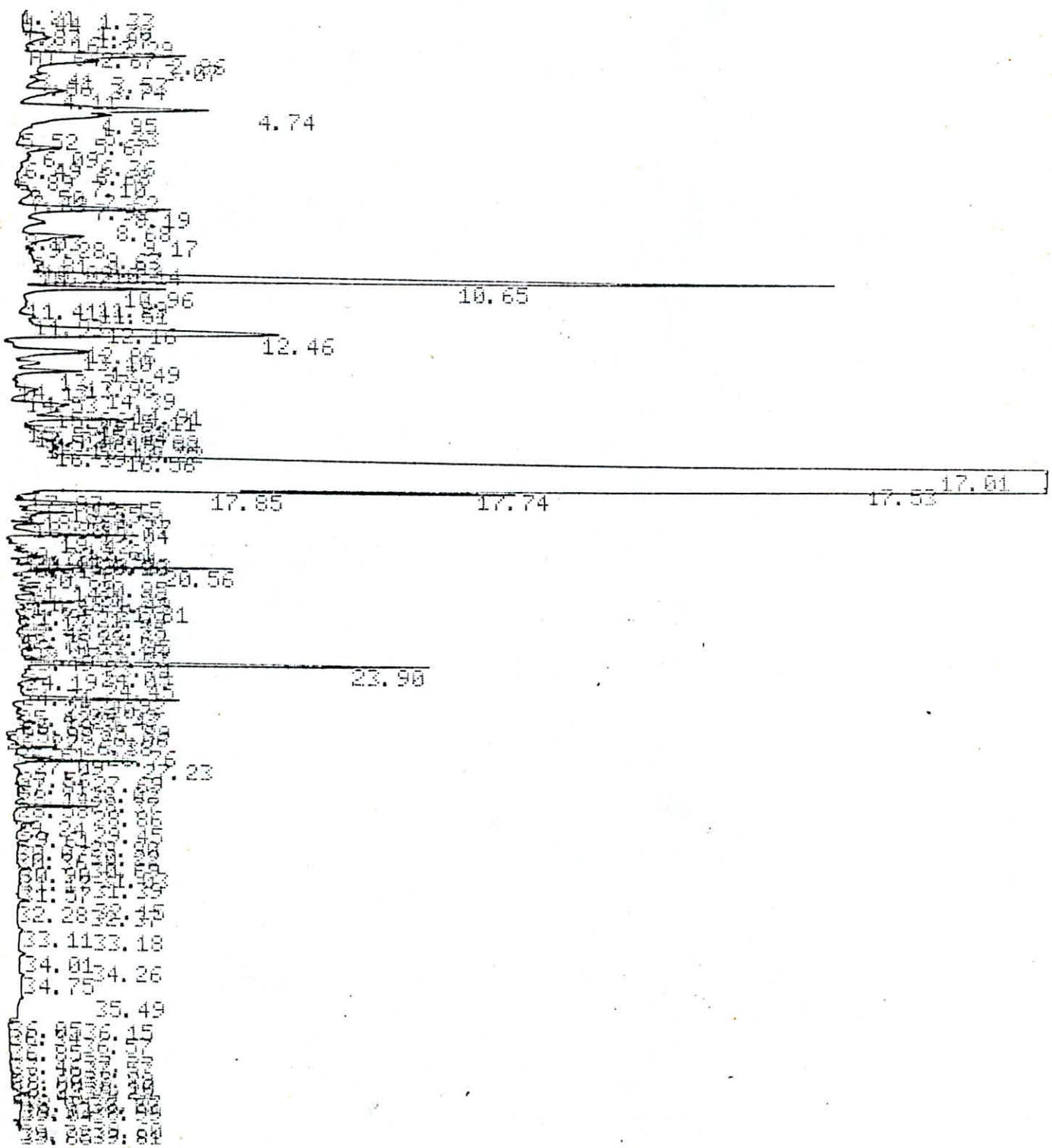
---

~~39.47~~ 39.47 24.00  
~~40.18~~ 40.18

---

~~40.89~~ 40.89 25.32 25.75  
~~41.60~~ 41.60 26.01 26.33  
~~42.31~~ 42.31 26.72 27.04  
~~43.02~~ 43.02 27.43 27.65  
~~43.73~~ 43.73 28.14 28.26  
~~44.44~~ 44.44 28.85 28.97  
~~45.15~~ 45.15 29.56 29.00  
~~45.86~~ 45.86 30.27 30.00  
~~46.57~~ 46.57 30.98 30.81  
~~47.28~~ 47.28 31.69 31.52  
~~47.99~~ 47.99 32.40 32.28  
~~48.70~~ 48.70 33.11 33.20  
~~49.41~~ 49.41 33.82 34.15  
~~50.12~~ 50.12 34.53 34.87  
~~50.83~~ 50.83 35.24 35.64  
~~51.54~~ 51.54 35.95 36.92  
~~52.25~~ 52.25 36.66 37.13  
~~52.96~~ 52.96 37.37 38.74

Debut de florison fevrier 90.



Fin de floraison AVRIL 90

1.04	1.754		
1.12	2.122	3.31	
1.20	2.562	3.88	3.31
1.28	3.002	4.45	
1.36	3.442	5.02	
1.44	3.882	5.59	
1.52	4.322	6.16	
1.60	4.762	6.73	
1.68	5.202	7.30	
1.76	5.642	7.87	
1.84	6.082	8.44	
1.92	6.522	9.01	
2.00	6.962	9.58	
2.08	7.402	10.15	
2.16	7.842	10.72	
2.24	8.282	11.29	
2.32	8.722	11.86	
2.40	9.162	12.43	
2.48	9.602	13.00	
2.56	10.042	13.57	
2.64	10.482	14.14	
2.72	10.922	14.71	
2.80	11.362	15.28	
2.88	11.802	15.85	
2.96	12.242	16.42	
3.04	12.682	16.99	
3.12	13.122	17.56	
3.20	13.562	18.13	
3.28	14.002	18.70	
3.36	14.442	19.27	
3.44	14.882	19.84	
3.52	15.322	20.41	
3.60	15.762	20.98	
3.68	16.202	21.55	
3.76	16.642	22.12	
3.84	17.082	22.69	
3.92	17.522	23.26	
4.00	17.962	23.83	
4.08	18.402	24.40	
4.16	18.842	24.97	
4.24	19.282	25.54	
4.32	19.722	26.11	
4.40	20.162	26.68	
4.48	20.602	27.25	
4.56	21.042	27.82	
4.64	21.482	28.39	
4.72	21.922	28.96	
4.80	22.362	29.53	
4.88	22.802	30.10	
4.96	23.242	30.67	
5.04	23.682	31.24	
5.12	24.122	31.81	
5.20	24.562	32.38	
5.28	25.002	32.95	
5.36	25.442	33.52	
5.44	25.882	34.09	
5.52	26.322	34.66	
5.60	26.762	35.23	
5.68	27.202	35.80	
5.76	27.642	36.37	
5.84	28.082	36.94	
5.92	28.522	37.51	
6.00	28.962	38.08	
6.08	29.402	38.65	
6.16	29.842	39.22	
6.24	30.282	39.79	
6.32	30.722	40.36	
6.40	31.162	40.93	
6.48	31.602	41.50	
6.56	32.042	42.07	
6.64	32.482	42.64	
6.72	32.922	43.21	
6.80	33.362	43.78	
6.88	33.802	44.35	
6.96	34.242	44.92	
7.04	34.682	45.49	
7.12	35.122	46.06	
7.20	35.562	46.63	
7.28	36.002	47.20	
7.36	36.442	47.77	
7.44	36.882	48.34	
7.52	37.322	48.91	
7.60	37.762	49.48	
7.68	38.202	50.05	
7.76	38.642	50.62	
7.84	39.082	51.19	
7.92	39.522	51.76	
8.00	39.962	52.33	
8.08	40.402	52.90	
8.16	40.842	53.47	
8.24	41.282	54.04	
8.32	41.722	54.61	
8.40	42.162	55.18	
8.48	42.602	55.75	
8.56	43.042	56.32	
8.64	43.482	56.89	
8.72	43.922	57.46	
8.80	44.362	58.03	
8.88	44.802	58.60	
8.96	45.242	59.17	
9.04	45.682	59.74	
9.12	46.122	60.31	
9.20	46.562	60.88	
9.28	47.002	61.45	
9.36	47.442	62.02	
9.44	47.882	62.59	
9.52	48.322	63.16	
9.60	48.762	63.73	
9.68	49.202	64.30	
9.76	49.642	64.87	
9.84	50.082	65.44	
9.92	50.522	66.01	
10.00	50.962	66.58	

Plante Jeune Mai 90.

**ANNEXE V**  
**Chromatogrammes des fractions de l'huile**  
**essentielle obtenue au cours de**  
**l'extraction de la plante stockee**  
**au soleil pendant**  
**20 jours**

1.99 2.162.24  
3.65  
4.24  
4.92 4.73

AT 128  
5.85  
7.43  
8.65 8.67 8.29

11.14 11.51 11.74  
14.49  
14.49  
14.49  
14.49

16.91

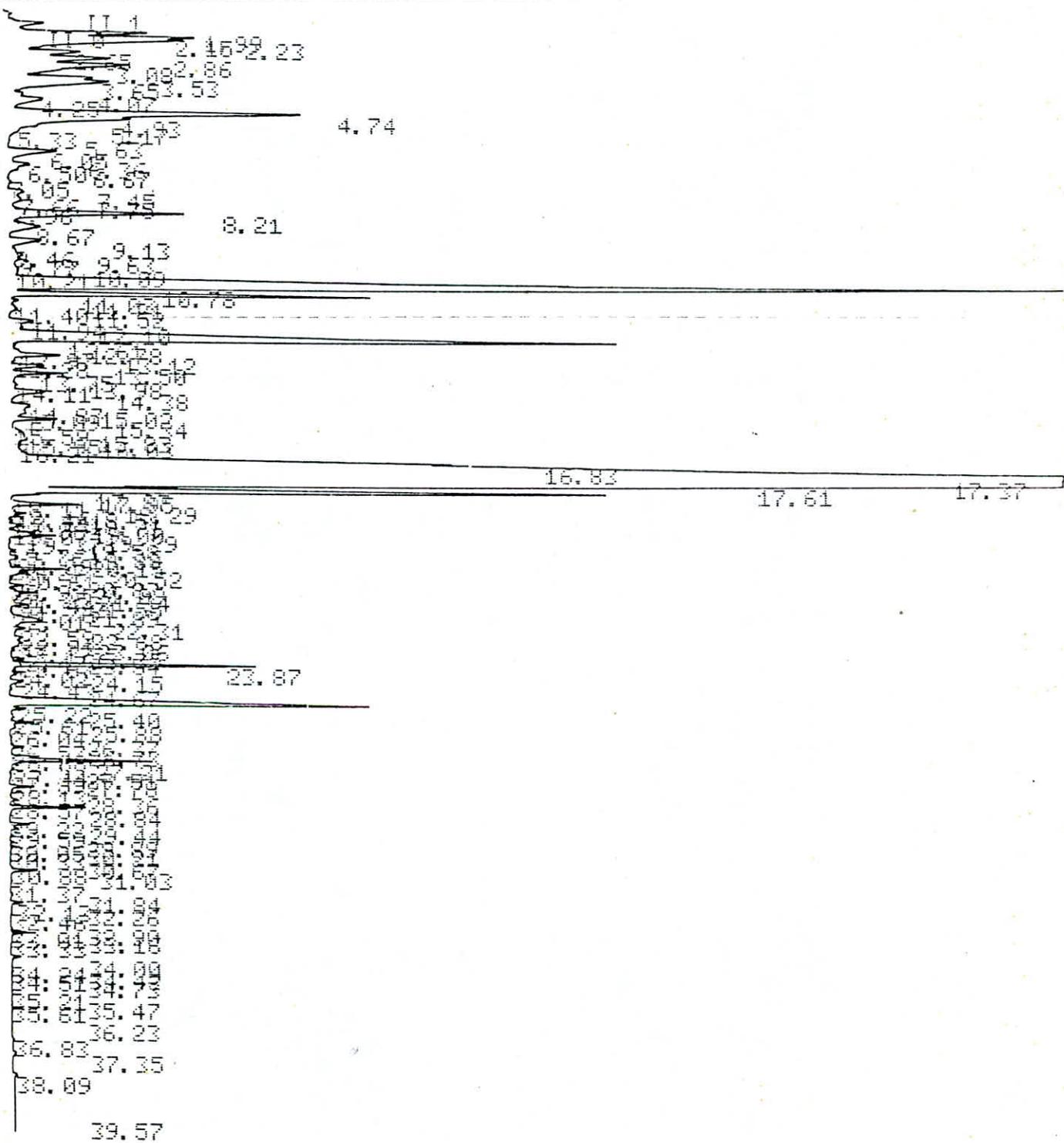
17.89 17.65  
24  
24

23.90

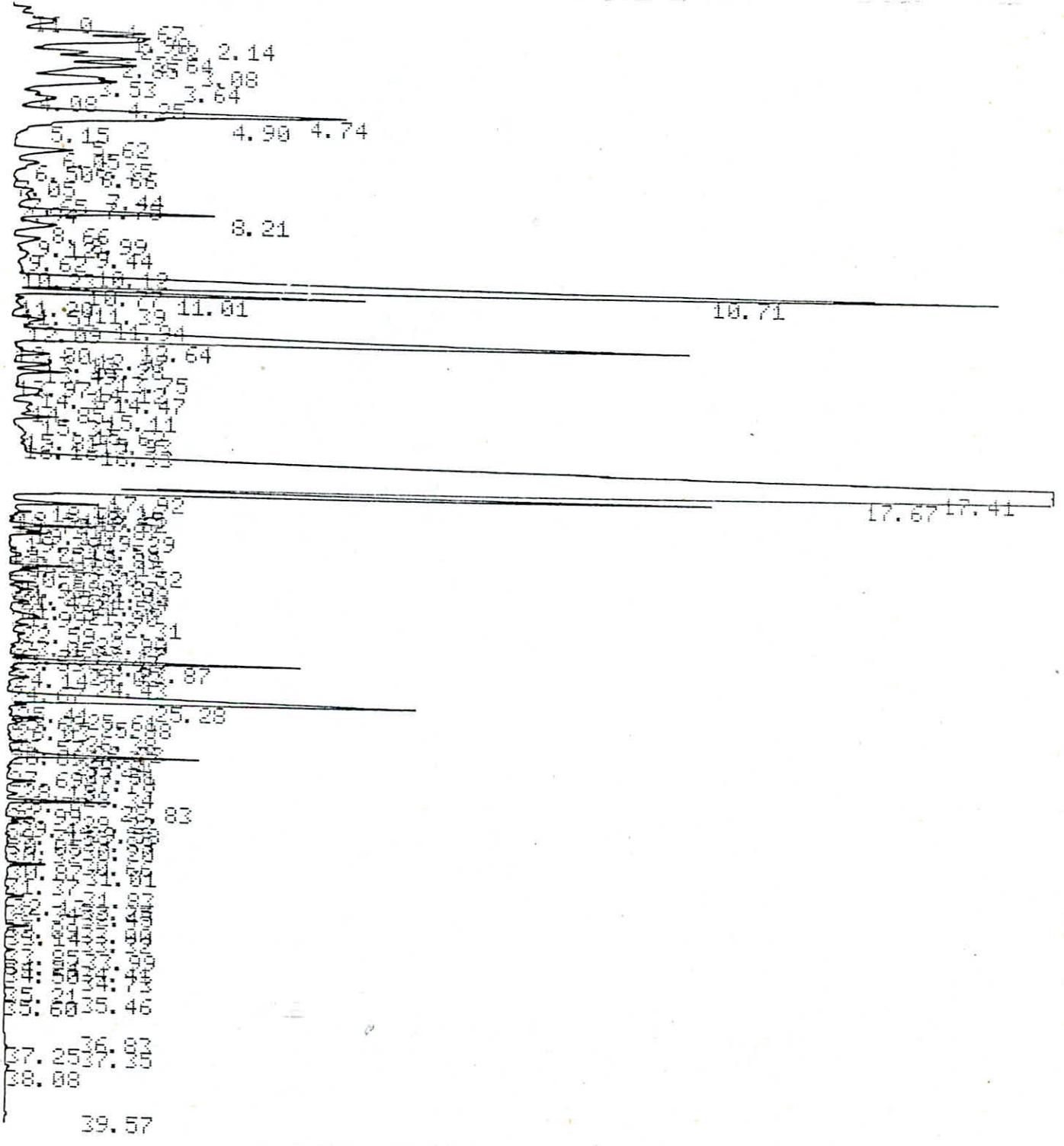
87

36.23  
37.03  
37.38  
38.12

Fraction obtenue à 15min

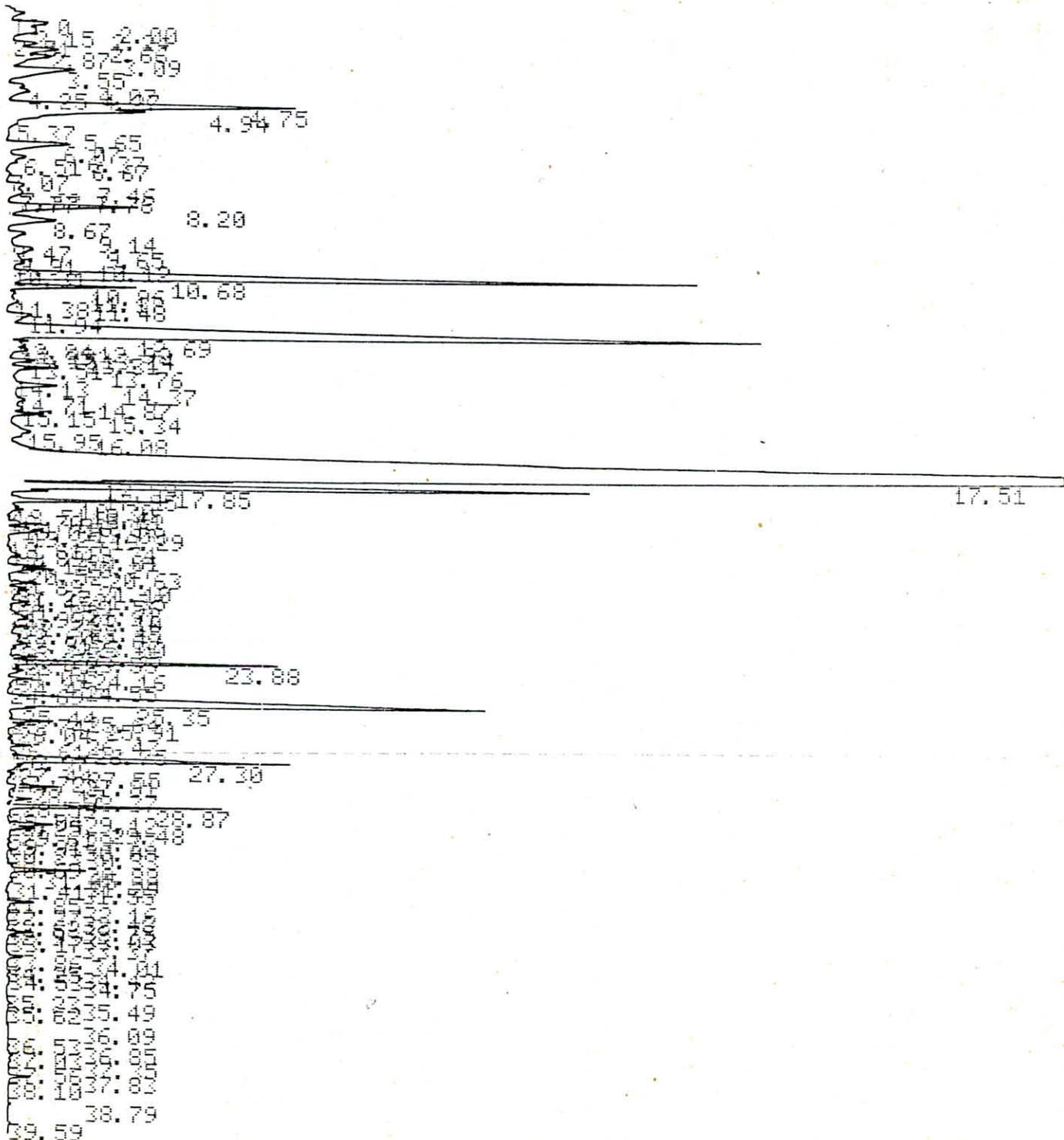


Fraction obtenue à 30 min



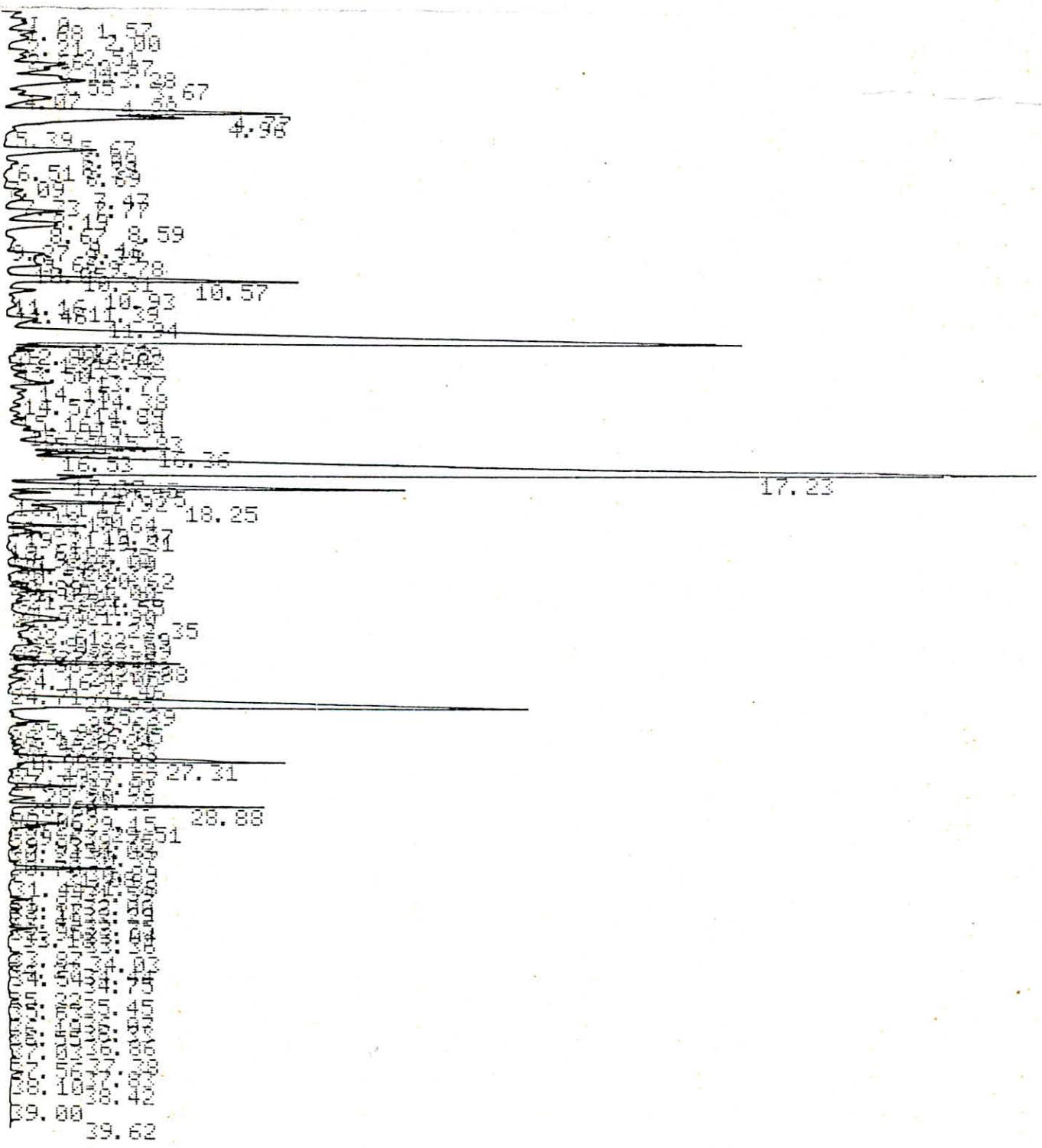
Fraction obtenue à 45 Min.



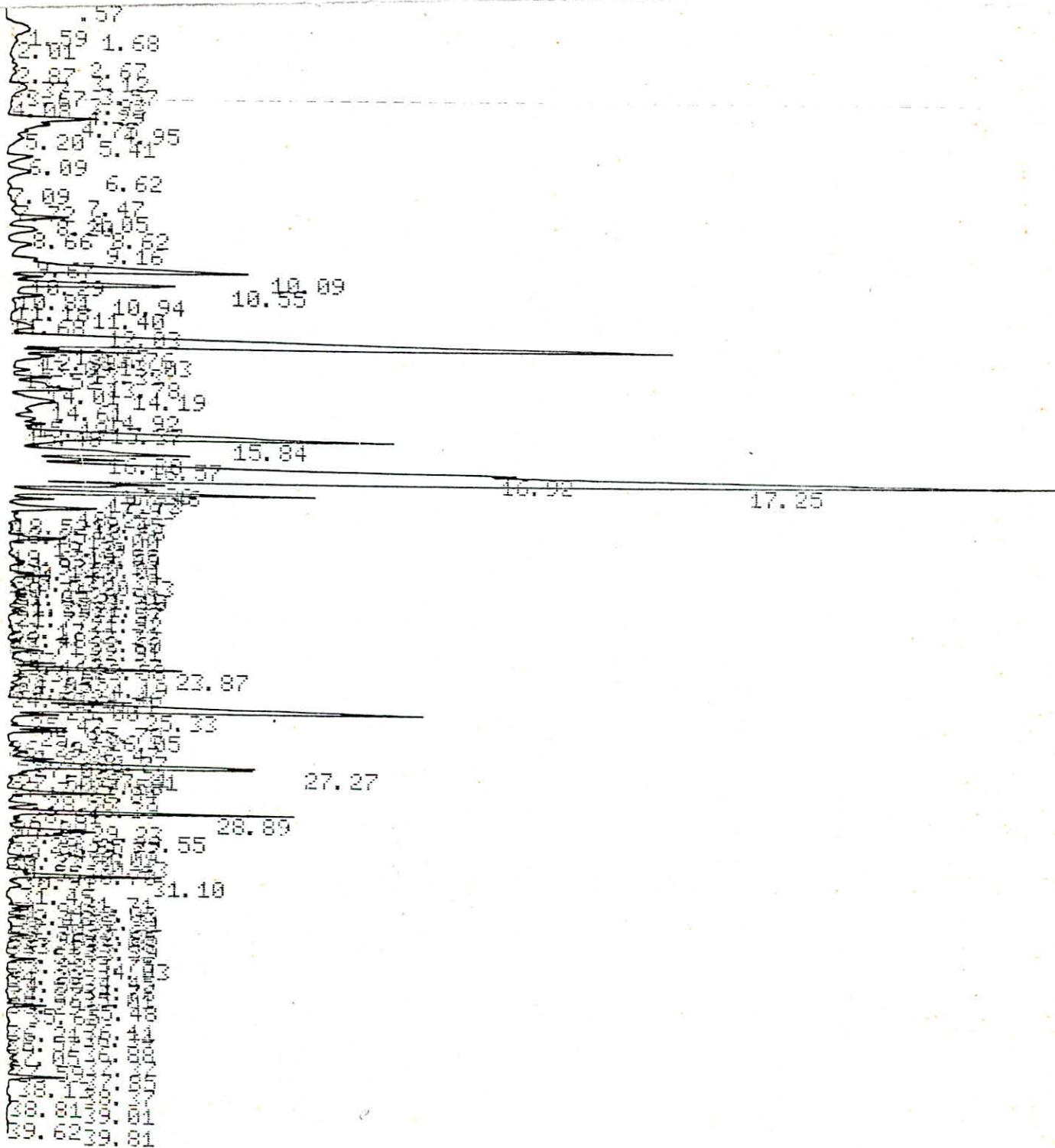


fraction obtenue à 75 min





Fraction obtenue à 105 min



Fraction obtenue à 120min

