



HAL
open science

Valorisation d'espèces envahissantes des genres Xanthium et Senecio: Caractérisation, variabilité chimique et activités des huiles essentielles

Stephane Andreani

► **To cite this version:**

Stephane Andreani. Valorisation d'espèces envahissantes des genres Xanthium et Senecio: Caractérisation, variabilité chimique et activités des huiles essentielles. Chimie organique. Université de CORSE - Pascal PAOLI, 2014. Français. NNT: . tel-01148686

HAL Id: tel-01148686

<https://hal.science/tel-01148686>

Submitted on 5 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CORSE-PASCAL PAOLI
ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE
UMR CNRS 6134 (SPE)



Thèse présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Mention : CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE

Soutenue publiquement par

STEPHANE ANDREANI

le 09-12-2014

**Valorisation d'espèces envahissantes des genres
Xanthium et *Senecio*: Caractérisation, variabilité chimique
et activités des huiles essentielles**

Directeur(s) :

M Alain MUSELLI, Dr-HDR, Université de Corse
M Julien PAOLINI, Dr-HDR, Université de Corse

Rapporteurs :

Mme Chantal MENUT Professeure ENS de Chimie de Montpellier
M Mauro MARCHETTI, Directeur de recherche, CNR de Sassari (Italie)

Jury :

Mme Chantal MENUT Professeure ENS de Chimie de Montpellier
Mme Mariana USAI, Professeure, Université de Sassari (Italie)
M Mauro MARCHETTI, Directeur de recherche, CNR de Sassari (Italie)
M Lhou MAJIDI, Professeur, Université de Meknès, Maroc
M Antoine-François BERNARDINI, Professeur, Université de Corse
M Alain MUSELLI, Dr-HDR, Université de Corse
M Julien PAOLINI, Dr-HDR, Université de Corse

A ma tante Sylvie

Avant-propos

Ce travail a été réalisé sous la direction du Docteur Alain MUSELLI et du Docteur Julien PAOLINI, tous deux Maîtres de Conférences Habilités à Diriger les Recherches, au sein du Laboratoire « Chimie des Produits Naturels », relevant du Projet structurant « Ressources Naturelles » faisant partie intégrante de l'UMR CNRS 6134 « Sciences pour l'Environnement / Université de Corse Pascal Paoli.

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur le Professeur Jean COSTA Directeur du laboratoire CPN, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Sa disponibilité, sa grande expérience et ses précieux conseils malgré ses nombreuses responsabilités m'ont toujours motivé et encouragé tout au long de ma thèse.

Je remercie grandement Monsieur le Maître de Conférences HDR Julien PAOLINI pour avoir accepté la co-direction de ce travail et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance tant pour son dévouement exemplaire et son encadrement sans faille que pour ses recommandations et avis judicieux durant nos séances de travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement, mon directeur de thèse Monsieur le Docteur, HDR Alain MUSELLI, soutien inébranlable tout au long de la préparation de ces travaux de thèse, qu'il voit ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde gratitude.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury :

- Monsieur le Professeur Antoine-François BERNARDINI, ancien directeur et fondateur du laboratoire de « Chimie des Produits Naturels », pour avoir eu l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail ;

- Madame la Professeure Chantal MENUT (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier) et Mr Mauro MARCHETTI, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je suis très heureux de bénéficier de leurs observations et je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance pour cette marque d'intérêt ;

- Monsieur le Professeur Lhou MAJIDI (Université Moulay Ismail d'Errachidia) pour son aide précieuse dans la recherche d'activités anticorrosives des huiles essentielles et Madame la Professeure Mariana USAI pour l'intérêt qu'ils a bien voulu apporter à ce travail en acceptant de participer au jury

Un grand merci à Jean Marie DESJOBERT alias Jimmy, notre ingénieur d'étude sans qui tout ne tournerait pas si rond au laboratoire.

Un grand merci, aussi, à Marie Josée BATTISTI notre ingénieur de recherche aux grands talents de botaniste.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur Laurent Varesi qui m'a accueilli au sein du Laboratoire de Génétique Moléculaire de L'Université et Madame Marie-Cécile de Cian pour ses précieux conseils et son aide dans l'interprétation des résultats relatifs aux activités antioxydantes des huiles essentielles.

Mais aussi à toute l'équipe du Conservatoire botanique de Corse qui m'a apportée son aide et à Jean Yves Casalta pour sa contribution à ce mémoire de thèse.

J'exprime également mes remerciements mes condisciples, Marion BRUNEL, Grégory CRISTOFARI, Yoro TINE et Mélissa ESPOSITO pour leur sympathie, et les bons moments que nous avons passés ensemble.

Enfin, je tiens également à remercier du fond du cœur mes amis et collègues Louis-Félix NOTHIAS-SCAGLIA, Nassim DJABOU et surtout Yin YANG qui ont fait preuve envers moi de tant de sollicitude et m'ont soutenu bien des fois.

Merci à mes parents, mes frères et à mon grand ami José pour m'avoir toujours soutenu, encouragé et bien des fois supporté durant la longue et dure expérience que fut ma thèse.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : PREPARATION ET ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES	5
I.1. Echantillonnage du matériel végétal	6
I.2. Préparation de l'échantillon	7
I.2.1 L'hydrodistillation	7
I.2.2 La micro extraction en phase solide (SPME)	8
I.3. L'analyse des huiles essentielles	10
I.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	10
I.3.2. Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de Masse (CPG/SM).....	11
I.3.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	12
I.3.4 Méthodologie d'analyse.....	12
I.3.5 Apport de la CPG chirale à l'analyse des huiles essentielles	17
I.4. Outils statistiques	22
I.5. Séquence analytique	23
CHAPITRE II : LES HUILES ESSENTIELLES DU GENRE XANTHIUM	26
II.1. Etude bibliographique	26
II.2. Compositions chimiques des huiles essentielles de <i>X. italicum</i> et <i>X. spinosum</i>	34
II.2.1. Analyse des huiles essentielles de <i>Xanthium italicum</i>	34
II.2.2. Analyse des huiles essentielles de <i>Xanthium spinosum</i>	44
II.3. Conclusion	52
CHAPITRE III : LES HUILES ESSENTIELLES DES GENRES <i>SENECIO</i> et <i>LIMBARDA</i>	54
III.1 Etude Bibliographique	55
III.1.1 Description botanique et phytochimique de <i>Limbarda crithmoides</i>	55
III.1.2 Description botanique et phytochimique du genre <i>Senecio</i>	57

III.2. ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES	64
III.2.1 Identification des composés absents des bibliothèques de références	64
III.2.2 Variabilité chimique des huiles essentielles de <i>Limbarda crithmoides</i>	72
III.2.3 Compositions chimiques des huiles essentielles du genre <i>Senecio</i>	81
III.3 Apport de l'analyse chirale à la caractérisation de la composition chimique des huiles essentielle du genre <i>Senecio</i>	115
III.3.1 Optimisation de la méthode	115
III.3.2 Application aux huiles essentielles	119
CHAPITRE IV : EVALUATION DES ACTIVITES ANTIOXYDANTES ET ANTICORROSIVES DES HUILES ESSENTIELLES	122
IV.1 Les Activités antioxydantes des huiles essentielles	123
IV.1.1 : Introduction	123
IV.1.2 Activités antioxydantes des huiles essentielles « collectives ».	126
IV.1.3 Recherche des principes actifs responsables de l'activité antioxydante.....	132
IV.2. Les Activités anticorrosives des huiles essentielles	141
IV.2.1. Introduction.....	141
IV.2.2. Activités anticorrosives des huiles essentielles de <i>Senecio. inaequidens</i> , <i>S.</i> <i>angulatus</i> , <i>Limbarda crithmoides</i> et <i>Xanthium italicum</i>	149
IV.2.3. Conclusion	177
CONCLUSION	180
PARTIE EXPERIMENTALE	185
REFERENCES	196
ANNEXES	221

INTRODUCTION

La Corse de par sa topographie particulière et sa position géographique possède des conditions climatiques particulièrement propices aux développements de nombreuses espèces végétales. Ce territoire insulaire au cœur de la Méditerranée constitue l'une des onze zones rouges du hot-spot « bassin méditerranéen » de la biodiversité mondiale ([Gamisans & Marzocchi, 1996](#)). On y dénombre, à ce jour, près de 3000 espèces végétales, parmi lesquelles de nombreuses Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales (PPAM) dont certaines sont actuellement exploitées au travers de la production d'huiles essentielles et d'extraits mais aussi à travers l'élaboration de produits transformés destinés aux industries de la parfumerie, des cosmétiques ou encore de l'agroalimentaire. Ces marchandises à forte valeur ajoutée font de la filière PPAM un secteur économique florissant et générateur de richesse à l'échelle de la région Corse. Aujourd'hui la filière s'organise autour de quatorze producteurs d'huiles essentielles ([CIVAM BIO, 2013](#)) dont les six pionniers sont réunis depuis 1997 en une structure associative ([Caux & Ciccolini, 2009](#)). Huit producteurs commercialisent des gammes de cosmétiques (huiles essentielles ou extraits de plantes), et au total, ce sont vingt-deux entreprises qui, aujourd'hui, fabriquent des produits cosmétiques en Corse. Signalons que neuf d'entre elles se sont regroupées pour former tout récemment une fédération dénommée « *Corsica Cosmetica* » ([Moretti, 2012](#)).

L'implantation d'espèces exogènes autant animales que végétales est devenue en, quelques décennies, une des principales problématiques environnementales, elle est considérée - au même titre que la pollution et la destruction des habitats naturels - comme une des causes majeures de la diminution de la biodiversité mondiale ([Lockwood, 2007](#)). En effet les espèces envahissantes sont dangereuses car elles sont souvent nanties d'un pouvoir de dispersion important, d'une fécondité élevée, d'une faculté de croissance rapide et sont aussi plus résistantes aux maladies que les espèces indigènes. De ce fait, elles sont susceptibles de modifier radicalement le paysage en recouvrant littéralement les espèces natives provoquant ainsi leur élimination.

Le processus d'envahissement est décrit comme un processus en trois phases : (i) une phase dite de latence (P1) correspondant à l'introduction de l'espèce végétale exogène dans un petit nombre de localités. Sans expansion de ces dernières, cette phase peut durer de 50 à

200 ans ; (ii) vient ensuite une phase dite de colonisation lente (P2) où la plante gagne progressivement du terrain sur une période de 5 à 50 ans ; (iii) puis si rien ne l'interrompt, elle entre dans une phase d'expansion rapide (P3) jusqu'à ce qu'elle soit totalement implantée (Richardson *et al.*, 2000). Le nombre exacte de ces espèces potentiellement dangereuses est très difficilement quantifiable tant les comportements de ces espèces mais aussi les législations diffèrent d'un pays à l'autre. Cependant en accord avec the [Global Invasive Species Database \(Invasive Species Specialist Group\)](#), il est possible de regrouper 491 espèces végétales dans cette catégorie. En Europe, l'[Organisation Européenne pour la Protection des Plantes \(OEPP, 2013\)](#) reporte 6658 espèces exotiques dont 168 sont classées comme envahissantes et parmi celles-ci 78 sont présentes en France métropolitaine (MNHN-INPN 2011). En Corse, parmi les 2978 plantes répertoriées, on compte 2524 taxa indigènes et 454 taxa introduits (Jeanmonod & Gamisans, 2007) ; toutefois, il n'existe pas encore de liste officielle répertoriant les espèces envahissantes. Dès 2008, Paradis *et al.* (2008) alertent cependant l'opinion publique sur 52 taxa nuisibles parmi lesquels il distinguait 17 taxa classés en P1, 9 en P2 et 26 en P3.

En règle générale, le contrôle de la prolifération de ces plantes envahissantes s'effectue par le biais de techniques d'arrachage manuel ou mécanique suivi de brûlage ; c'est le cas en Corse pour le Sénéçon du Cap (*Senecio inaequidens*) et la Jussie (*Ludwiga peploides*). L'opération peut être également réalisée à l'aide de produits chimiques (désherbant, dévitalisant) ou bien de manière biologique en introduisant une autre espèce animale, végétale ou un micro-organisme capable de freiner l'expansion. Cependant ces méthodes aboutissent à la destruction systématique de la ressource végétale sans qu'aucune voie de valorisation ne soit envisagée.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux plantes envahissantes qui possèdent des caractéristiques botaniques de PPAM en envisageant une valorisation par la production d'huiles essentielles. L'idée complémentaire étant d'utiliser l'abondante biomasse végétale issue de l'arrachage. Nous avons donc sélectionné quatre espèces considérées comme envahissantes appartenant aux genres *Xanthium* et *Senecio* : la lampourde d'Italie (*X. italicum*), la lampourde épineuse (*X. spinosum*), le séneçon anguleux (*S. angulatus*) et le séneçon du cap (*S. inaequidens*). Afin de réaliser l'étude la plus exhaustive possible, nous avons étendu nos investigations à l'ensemble des espèces du genre *Senecio*, à savoir aux deux espèces endémiques : *S. transiens* et *S. serpentinicola* ; et quatre espèces natives : *S.*

cineraria, *S. aquaticus*, *S. vulgaris* et *S. lividus*. Enfin, sur la base d'une ancienne synonymie nous nous sommes intéressés à *Limbarda crithmoides*, anciennement dénommée *Senecio crithmifolius*.

Le présent travail s'inscrit dans les thématiques de l'UMR CNRS 6134 SPE (Université de Corse) dont l'un des axes concerne la caractérisation des ressources naturelles issues directement ou indirectement de la biomasse végétale. Dans ce contexte, le laboratoire « Chimie des Produits Naturels » (CPN) a réalisé divers travaux relatifs à la valorisation des plantes aromatiques et médicinales (PPAM) et des produits agro-alimentaires à forte typicité territoriale. Créé il y a 30 ans, le laboratoire CPN se prévaut, aujourd'hui, d'un savoir-faire important en termes de méthodes de caractérisation des métabolites secondaires à travers l'identification des constituants des huiles essentielles et des extraits. Il met en œuvre les techniques chromatographiques, techniques conventionnelles du marché, c'est à dire reconnues par les professionnels du secteur de la parfumerie, des cosmétiques ou encore de l'agroalimentaire. Ces techniques sont l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) ainsi que leurs couplages en ligne avec la Spectrométrie de Masse (SM). En tant que de besoin, le laboratoire fait appel à des analyses spectrométriques par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ^1H et ^{13}C , 1D et 2D).

Le présent travail s'articule autour de deux volets complémentaires :

- Un volet fondamental dont les objectifs sont :
 - i) L'approfondissement des connaissances quant à la composition chimique des huiles essentielles des espèces sélectionnées qui à notre connaissance ont été peu voire pas étudiées. Ce travail a contribué l'élucidation structurale de composés absents des bibliothèques de référence, voire totalement nouvelles.
 - ii) Le développement d'une méthodologie d'analyse basée sur l'utilisation de la CPG chirale afin d'examiner les proportions énantiomériques des composés majoritaires des huiles essentielles du genre *Senecio*. Il s'agit ici d'apporter un critère d'appréciation supplémentaire de la qualité des huiles essentielles.
- Un volet appliqué qui porte sur :

i) La variabilité chimique intra-spécifique des huiles essentielles obtenues à partir d'un ensemble d'échantillons représentatifs de la distribution des espèces végétales sur le territoire insulaire.

ii) Les activités antioxydantes et anticorrosives des huiles essentielles.

Le premier chapitre sera consacré à une revue bibliographique des diverses techniques d'extraction et d'analyse que nous avons été amené à utiliser ainsi qu'à la description de la séquence analytique mise en œuvre pour la caractérisation des différentes huiles essentielles en précisant les modalités d'échantillonnage, la préparation du matériel végétal et la méthodologie d'analyse développée au sein du laboratoire CPN.

Le deuxième chapitre présentera les résultats obtenus sur les huiles essentielles de *Xanthium italicum* et *Xanthium spinosum*. Nous décrirons la composition chimique détaillée des deux huiles essentielles collectives ainsi que celles obtenues à partir des organes séparés. Les résultats de l'étude sur la production des métabolites volatils durant le cycle végétatif et ceux de l'étude sur la variabilité chimique intra-spécifique des huiles essentielles seront corrélés aux données environnementales relatives aux aires de répartition des deux espèces étudiées.

Le troisième chapitre s'intéressera à la composition chimique des huiles essentielles de *Limbarda crithmoides* et des huit espèces du genre *Senecio*. Ainsi, nous étudierons la diversité des espèces d'un point de vue chimio-taxonomique et nous rechercherons les paramètres environnementaux susceptibles d'expliquer la variabilité chimique intra- et inter-spécifique. Nous présenterons les aspects fondamentaux de ce travail de thèse avec d'une part, la méthodologie analytique développée pour identifier les composés absents de nos bibliothèques, et avec d'autre part, l'optimisation des conditions expérimentales de la CPG chirale en vue de déterminer les ratios énantiomériques des principaux constituants des huiles essentielles.

Le quatrième chapitre portera sur l'aspect appliqué du travail ; il décrira les potentialités antioxydantes et anticorrosives des huiles essentielles étudiées.

CHAPITRE I : PREPARATION ET ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES

Les huiles essentielles et les hydrolats ainsi que la fraction volatile émise par une plante constituent des mélanges complexes de composés volatils qui suscitent un intérêt permanent. La valorisation de ces produits passe nécessairement par une caractérisation de la composition chimique. Pour cela, il apparaît que l'étape de préparation de l'échantillon est tout aussi fondamentale que celle de l'analyse proprement dite des constituants (Mariott *et al.*, 2001 ; Augusto *et al.*, 2003 ; Muñoz-Olivas, 2004). L'identification de ces molécules nécessite donc des techniques analytiques fiables et efficaces (Joulain & König, 1994). En effet, ces matrices volatiles sont généralement des mélanges de métabolites chimiquement très diversifiés puisque constituées majoritairement de composés terpéniques (mono- et/ou sesquiterpènes et plus rarement diterpènes), mais aussi de constituants non terpéniques (chaînes linéaires, dérivés phénylpropanoïques, etc.) (Bauer *et al.*, 2001). La complexité de ces mélanges vient également du fait qu'ils sont constitués de plusieurs dizaines, voire de plusieurs centaines de molécules présentes à des concentrations parfois extrêmement faibles. Classiquement la concentration perceptible pour les molécules odorantes peut être inférieure au nanogramme par litre, en conséquence de quoi les procédures analytiques doivent présenter des sensibilités extrêmement élevées (Nagata, 1990 ; Takeoka *et al.*, 1998). Par ailleurs, les produits volatils sont fragiles et très sensibles aux agressions extérieures, d'autant qu'il s'agit de systèmes dynamiques dont la constante évolution peut être à l'origine de difficultés analytiques. A titre d'exemple, à pression atmosphérique le temps de vie d'un monoterpène soumis à une exposition lumineuse est estimé à moins de 5 mn pour l' α -terpinène et de l'ordre de 3 h pour l' α - et le β -pinène (Augusto *et al.*, 2003). En outre, il a été démontré que la production et l'émission des composés volatils d'une plante sont affectées par des facteurs extérieurs comme l'exposition, la température, le stress hydrique ou la présence de polluants (Figueiredo *et al.* 1992). L'analyse des fractions volatiles ne s'avère donc pas chose aisée puisqu'il est indispensable de maîtriser l'ensemble de la séquence analytique, à savoir : le prélèvement de la matière végétale *in situ*, la préparation et l'analyse de l'échantillon mais aussi sa conservation dans l'objectif d'applications futures.

I.1. Echantillonnage du matériel végétal

L'échantillonnage est une étape primordiale à toute étude phytochimique, elle est capitale notamment si on s'intéresse aux constituants de la fraction volatile d'une plante dont la production est particulièrement sensible aux facteurs environnementaux. La quantité et la qualité des métabolites extraits des végétaux peuvent varier considérablement en fonction de nombreux facteurs. A titre d'exemple, l'état végétatif peut être responsable de la variation de la composition d'une huile essentielle, comme l'ont démontré [Figueiredo et al. \(1992\)](#) pour l'huile essentielle d'*Achillea millefolium* dont la coloration et les constituants varient avec le stade de développement des fleurs. Lorsque les fleurs sont immatures (encore en bouton) l'huile essentielle obtenue est de couleur bleue, tandis que lorsque les fleurs sont à peine ouvertes, l'huile essentielle prend une couleur verte puis, au fur et mesure que les fleurs se développent, elle devient jaune. Cette variation est liée à une diminution du taux de chamazulène durant le cycle de maturité des fleurs. Il est donc important d'effectuer un suivi de la composition en métabolites secondaires d'une plante tout au long du cycle végétatif.

Un effet de saisonnalité peut être observé pour des plantes annuelles dont l'état de floraison est persistant pendant la grande majorité de l'année. [Paolini et al. \(2010\)](#) ont montré que la période de récolte durant la floraison influe sur la qualité de l'huile essentielle de *Calendula arvensis*, plante annuelle appartenant à la famille des Astéracées et qui est en floraison durant cinq mois de l'année. L'analyse de huit échantillons obtenus à partir de végétaux récoltés sur une même localité, a montré que le ratio des deux composés majoritaires (δ -cadinène/ α -cadinol) restait stable durant la saison hivernale mais augmentait assez fortement dès le printemps.

L'exposition lumineuse semble être un facteur de variation à ne pas négliger. Ainsi, [Li et al. \(1995\)](#) ont étudié l'impact du taux d'exposition sur des plants de sauge et de thym ; les plants de sauges exposés à 45% au soleil ont présenté des huiles essentielles plus riches en thujone (stéréochimie non spécifiée) et un taux plus faible en camphre alors que les thyms totalement exposés ont présenté des taux plus élevés en thymol et en myrcène.

Des conditions édaphiques (liés à la nature du sol) ont été avancées pour expliquer la variation de la composition chimique des huiles essentielle d'*Helichrysum italicum* subsp. *italicum* de Corse ([Bianchini et al., 2009](#)). Il a notamment été établi une relation entre la

production de certaines familles de métabolites (esters de néryle & -dicétones), l'acidité et la granulométrie des sols.

Enfin, signalons que tous ces paramètres peuvent influencer sur le rendement en huile essentielle. [Lago et al. \(2006\)](#) ont montré que le rendement en huile essentielle de feuilles de *Pittosporum undulatum* était le même tout au long de la période végétative de la plante (hors floraison) et qu'il augmentait fortement en période de floraison pour diminuer légèrement en fructification ([Lago et al., 2006](#)). Par ailleurs, la pluviométrie et l'humidité ont généralement des effets néfastes sur les rendements en huile essentielle ; c'est par exemple le cas pour *Eucalyptus citriodora* ([Weiss, 1997](#)). Or il existe quelques espèces comme la rose où ces paramètres peuvent avoir un effet bénéfique ([Weiss, 1997](#))

Pour la récolte du matériel végétal, il apparaît donc qu'au-delà de la détermination botanique qui demeure un préalable indispensable, il faut être particulièrement vigilant quant à la phénologie, à la période de récolte et au recueil d'informations relatives à l'environnement dans lequel la plante se développe afin d'appréhender au mieux les éventuelles variations de composition en métabolites volatils.

I.2. Préparation de l'échantillon

De nombreuses revues décrivent les limites et les avantages des techniques généralement mises en œuvre pour l'extraction des composés volatils des plantes ([Lang et al., 2001](#) ; [Augusto et al., 2002, 2003](#) ; [Pourmortazavi et al., 2007](#) ; [Bicchi et al., 2008](#)). Nous nous intéresserons aux techniques permettant la production de l'huile essentielle, de l'hydrolat et de la fraction volatile.

I.2.1 L'hydrodistillation

Pour la production des huiles essentielles, l'hydrodistillation et l'extraction à la vapeur sont les techniques de référence. L'extraction à la vapeur est un procédé plus usité dans l'industrie tandis qu'au niveau du laboratoire on lui préfère l'hydrodistillation réalisée à l'aide d'appareillage de type Clevenger. L'obtention de l'huile essentielle à partir de la plante peut se résumer en trois étapes : l'hydrodiffusion, la co-distillation et la coalescence ([Bird et al., 1987](#) ; [Sankarikutty & Narayanan, 1993](#) ; [Romdhane & Tizaoui, 2005](#)). On assiste ainsi en premier lieu à la diffusion des composés dans l'eau sous l'action physique de l'eau et de la

chaleur sur les cellules végétales. Cette diffusion repose sur un échange osmotique entre le végétal et le milieu aqueux ; elle dépend, d'une part, du taux d'humidité initial de la matière végétale et, d'autre part, de la nature physico-chimique des molécules qui vont diffuser. Une fois diffusées les molécules volatiles vont se mêler à la vapeur d'eau, se vaporiser et co-distiller en formant un hétéro-azéotrope. Ces composés bien que possédant des températures d'ébullition différentes, vont se vaporiser simultanément dans les mêmes conditions de pression et de température que celles de l'hétéro-azéotrope, c'est à dire à environ 100°C à pression standard (Bocchio, 1985). L'hydrodistillation et l'extraction à la vapeur permettent d'obtenir deux produits de distillation : la partie insoluble dans l'eau de condensation est décantée et fournit l'huile essentielle tandis que la partie contenant les composés hydrosolubles constitue l'eau de distillation appelée hydrolat ou encore eau florale (Bocchio, 1985).

Nous avons vu supra les précautions à respecter au moment de la récolte du matériel végétal pour maîtriser les éventuelles variations de compositions chimiques des huiles essentielles. Il faut être également très rigoureux vis-à-vis des conditions et des paramètres d'extractions. Il a été démontré que la qualité et à la quantité d'une huile essentielle peuvent être affectées par un délai trop long entre la date de récolte et la date de distillation, du fait des dégradations enzymatiques se produisant dans la matière végétale après récolte (Kim & Verpoorte, 2010). Des paramètres tels que le ratio masse de plante/volume d'eau mais aussi le flux de condensation et la durée de distillation ont été décrits comme influant sur le rendement en huile essentielle (Romdhane & Tizaoui, 2005).

I.2.2 La micro extraction en phase solide (SPME)

Développée à la fin des années 80 par Arthur & Pawliszyn (1990), la Microextraction en Phase Solide (SPME) est une méthode d'extraction dont le principe repose sur la pré-concentration de composés contenus dans des matrices liquides ou solides et leur extraction par le biais d'une fibre de polymères, faisant office de phase stationnaire (Stevenson *et al.*, 1996). Nous avons fait le choix d'utiliser l'acronyme anglais afin d'éviter toute confusion avec la technique de microextraction extraction dynamique notée MEPS. Les constituants volatils de l'échantillon vont alors être adsorbés sur la fibre. Ce phénomène d'adsorption repose sur un équilibre entre la matrice (ou l'espace de tête) et le revêtement de la fibre (Matish *et al.*, 1996). Il existe plusieurs types de fibres selon la nature de la phase stationnaire

qui peut être simple, double ou triple selon qu'elle est composée d'un, de deux ou trois adsorbants. Le choix de la phase est fonction de la nature des composés à extraire. La technique peut être mise en œuvre en espace de tête (EdT-SPME) ou en immersion directe (ID-SPME). Dans le premier cas, la fibre est exposée à la phase gazeuse située au-dessus de la matrice tandis qu'en ID-SPME la fibre est directement plongée dans la matrice liquide (Kataoka *et al.*, 2000).

Sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre ainsi que sa fiabilité et sa bonne répétabilité ont fait accroître la popularité de la méthode si bien qu'aujourd'hui son utilisation est rapportée dans de nombreux domaines disciplinaires tels que l'écologie (Ouyang & Pawliszn, 2006), l'agroalimentaire (Vallejo-Cordoba *et al.*, 2004), la toxicologie (Kataoka & Saito, 2011), et la médecine (Lee *et al.*, 1997). Son application pour l'étude de la fraction volatile des plantes coïncide avec le développement de procédés à haute capacité de concentration (Segal *et al.*, 2000 ; Bicchi *et al.*, 2000, 2004, 2005, 2008 ; Theis *et al.*, 2001 ; Musshoff *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 2002 ; Flamini *et al.*, 2003, 2004, 2005 ; Ishikawa *et al.*, 2004). Elle se fait principalement sur matériel frais et généralement à l'aide d'une fibre triple constituée de Polydiméthylsiloxane (PDMS), Carboxen (CAR) et Divinylbenzène (DVB) que la littérature décrit comme ayant le plus large spectre de piégeage et donc le meilleur rendement d'extraction (Al, 1997 ; Vichi *et al.*, 2003). Cependant la complexité des matrices rend souvent difficile le processus d'extraction. De ce fait, le recours à la SPME se doit d'être abordé au cas par cas et nécessite une étape primordiale d'optimisation des paramètres en préalable à toute étude de la fraction volatile des végétaux (Musteata & Pawliszyn, 2007).

Un des avantages de l'étude de la fraction volatile réside dans le fait qu'elle ne nécessite aucun traitement de la matière végétal. La fraction volatile offre donc une vision plus proche de l'écologie de la plante, plus proche du dégagement naturel en volatils du végétal au contraire d'autres processus d'extraction comme l'hydrodistillation avec lesquels on s'expose à des artefacts d'ordre métabolique (Morin & Richard, 1985) mais aussi chimique avec l'altération de certaines molécules sous l'action de la chaleur ou du pH (Goze *et al.*, 2010). Dans la grande majorité des cas, les profils chromatographiques obtenus pour la fraction volatile et l'huile essentielle sont très similaires (Schossler *et al.*, 2009) ; toutefois Djabou *et al.* (2012) ont décrit deux compositions totalement différentes pour l'huile essentielle et la fraction volatile de *Teucrium marum* de Corse. Deux isomères d'un dialdéhyde : le dolichodial et l'épi-dolichodial ont été identifiés comme constituants majoritaires (jusqu'à

80%) de la fraction volatile alors qu'ils étaient totalement absents dans l'huile essentielle. L'extraction de la fraction volatile s'avère donc une technique complémentaire à mettre en œuvre en parallèle à la production d'huiles essentielles afin de s'assurer de la globalité des composés volatils d'une plante.

I.3. L'analyse des huiles essentielles

L'analyse d'un mélange complexe de composés volatils s'effectue classiquement par le couplage « en ligne » d'une technique chromatographique, généralement la CPG, avec une technique d'identification spectrale, généralement la Spectrométrie de Masse (SM) ou, quelques fois, la Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF). Cette procédure est privilégiée lors de la réalisation d'analyse « de routine » d'un échantillon dont les constituants ne présentent pas de difficultés d'identification (Joulain, 1994 ; Mariott *et al.*, 2001). Dès lors que l'étape d'identification se complexifie, la procédure nécessite un fractionnement de l'échantillon par chromatographie liquide « préparative » sur colonne qui peut se poursuivre jusqu'à la purification d'un constituant. L'objectif étant d'aboutir à son élucidation structurale par les techniques spectroscopiques usuelles : RMN du proton et du carbone 13, SM, IRTF, etc...

I.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La CPG est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition (Arpino *et al.*, 1995). C'est la technique la plus utilisée dans le domaine de l'analyse des huiles essentielles car elle permet d'effectuer l'individualisation des constituants à partir d'échantillons de l'ordre du milligramme voire du microgramme. La séparation a lieu dans des colonnes capillaires qui possèdent un fort pouvoir résolutif parfaitement adaptées aux mélanges complexes volatils.

Chaque constituant est caractérisé par des indices calculés à partir d'une gamme d'alcane ou plus rarement d'esters méthyliques linéaires, à température constante (indices de Kováts, IK) ou en programmation de température (indices de rétention, Ir). Cependant, la comparaison des indices de rétention avec ceux de la littérature ne suffit pas à identifier formellement un composé. Le développement des phases stationnaires chirales (colonne à base de cyclodextrines) et de la CPG multidimensionnelle a permis de surmonter certaines difficultés de séparation et d'identification des composés volatils (Tranchant *et al.*, 1995).

Nous nous proposons d'adjoindre la CPG chirale comme méthode d'analyse complémentaire à la méthodologie d'analyse adoptée au laboratoire CPN. L'apport de cette technique sera développé dans le paragraphe afférent.

I.3.2. Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de Masse (CPG/SM)

Depuis 1975 et l'apparition des premiers appareils de CPG/SM de routine, les performances du couplage en ligne d'une technique chromatographique qui individualise les constituants d'un mélange et d'une méthode spectroscopique qui identifie les constituants n'ont cessé d'évoluer ; nombreux sont les domaines d'application qui ont adopté ces couplages : l'agroalimentaire (aliments, eau), la pétrochimie (carburants, matières synthétiques), les produits naturels (parfumerie, cosmétique, médecine) mais aussi des domaines non marchand tel que la justice ([Junting *et al.*, 1998](#)).

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (CPG/SM) permet d'effectuer simultanément la séparation et l'analyse des différents constituants d'un mélange complexe. Pour l'analyse des molécules vaporisables, deux modes d'ionisation sont utilisés : l'ionisation par impact électronique (IE) et l'ionisation chimique (IC). L'ionisation en impact électronique (IE) consiste en la formation d'ions positifs à partir d'un ion moléculaire M^+ obtenu par interaction entre la vapeur d'un échantillon de masse M et un courant d'électrons (émis par un filament chauffé) accéléré sous vide et sous une différence de potentiel de 70 à 100 eV. Les ions positifs ainsi formés constituent le spectre de masse du composé ([Tranchant *et al.*, 1996](#)).

Afin de pallier les limites analytiques du couplage CPG/SM-IE, l'ionisation chimique a été utilisée pour l'identification des constituants des huiles essentielles ([Bruins, 1979, 1987](#) ; [Hadjieva *et al.*, 1980](#) ; [Hendriks & Bruins, 1980](#) ; [Brevard, 1985](#) ; [Lange *et al.*, 1988a, 1988b, 1987](#); [Vernin *et al.*, 1990, 1992](#) ; [Schultze *et al.*, 1992](#)). Il s'agit d'un mode d'ionisation plus doux que l'impact électronique dans lequel il est recherché des réactions ions-molécules entre les molécules de l'échantillon en phase gazeuse et les ions d'un plasma obtenus à partir d'un gaz réactant. La réaction plasma/molécule produit des ions positifs (ionisation chimique positive, ICP) ou négatifs (ionisation chimique négative ICN) qui sont repérés sur des spectres de masse plus simples et surtout plus informatifs que ceux obtenus en IE ([Arpino, 1982](#) ; [Hendriks *et al.*, 1983](#) ; [Zupanc *et al.*, 1992](#) ; [De Hoffmann *et al.*, 1999](#)). L'ionisation peut se faire par transfert de protons, réactions d'association ou formation d'adduits, perte ou

abstraction d'un hydrure ou échange de charge (Dougherty, 1981 ; Arpino, 1982 ; Munson, 1997 ; Chapman, 1998 ; De Hoffmann *et al.*, 1999). La contribution à chacune de ces réactions d'ionisation dépend de la nature de la substance à analyser et du gaz réactant. L'ammoniac (NH₃) ou le méthane (CH₄) en ICP et le dioxyde d'azote (NO₂) en ICN sont les gaz principalement utilisés.

L'analyseur de masse le plus fréquent pour l'analyse des composés volatils est le « quadripôle » qui utilise la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon le rapport masse sur charge (m/z) (De Hoffmann *et al.*, 1999). Les détecteurs les plus courants sont les channeltrons (multiplicateurs d'électrons) et les photomultiplicateurs ; ils convertissent les impacts ioniques en signaux. Le multiplicateur de photons permet la détection des ions positifs et, dans certains cas, des ions négatifs. Signalons enfin, que l'acquisition des données chromatographiques peut être réalisée de deux manières différentes selon le besoin analytique : le mode SCAN est réservé aux analyses qualitatives et le mode SIM est utilisé pour les analyses quantitatives.

I.3.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

C'est la technique de choix pour la caractérisation des molécules organiques ; elle permet l'accès à des informations concernant le squelette et la fonctionnalisation des molécules. Dans cette optique les données de la littérature constituent une base intéressante permettant la comparaison entre les déplacements chimiques de composés décrits et ceux mesurés dans les mélanges ; ainsi, des reconstitutions de spectres RMN sont possibles à partir de molécules « modèles ». Dans le cas échéant ou une molécule s'avère plus difficilement identifiable, une purification en vue de réaliser une analyse structurale en RMN 2D doit être envisagée.

I.3.4 Méthodologie d'analyse

Au laboratoire CPN, l'identification des constituants d'une huile essentielle ou d'une fraction volatile provenant d'une matrice d'origine végétale est réalisée par des techniques d'analyses conventionnelles basées sur l'utilisation conjointe de la CPG/Ir et de la CPG/SM-IE (**Figure I.1**).

Le mélange complexe des volatils (fractionné ou non dans le cas des huiles essentielles) est analysé simultanément par CPG/Ir et CPG/SM-IE. Le calcul des Ir, polaires et apolaires, et la quantification des composés s'effectuent par CPG/Ir. L'analyse par CPG/SM permet

d'obtenir les spectres de masse des divers constituants qui, à l'aide d'un logiciel, sont ensuite comparés à ceux répertoriés dans des bibliothèques, dont une élaborée au laboratoire et les autres, commerciales, en éditions traditionnelles ou informatisées (Jennings & Shibamoto, 1980 ; McLafferty & Stauffer, 1988, 1994 ; Joulain & König, 1998 ; Nist, 1999 ; König *et al.*, 2001 ; Adams, 2001). Afin de rendre performante l'identification, il est préconisé de posséder une bibliothèque riche mais surtout adaptée au domaine d'investigation (Mariott *et al.*, 2001). La bibliothèque « Arômes » construite au laboratoire, est élaborée à partir de chromatogrammes et de spectres de masse enregistrés dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour l'analyse des mélanges complexes, assurant ainsi une fiabilité accrue dans l'identification. Elle contient actuellement les indices de rétention sur deux colonnes de polarité différentes et les spectres de masse de plus de 1000 composés volatils dont plus de 700 molécules terpéniques. Cette bibliothèque a été constituée à partir de molécules disponibles dans le commerce et elle est enrichie continuellement par des molécules isolées par fractionnement à partir des huiles essentielles ou encore obtenues par hémi-synthèse et dans tous les cas, caractérisées par RMN.

Chaque proposition du logiciel de comparaison des spectres de masse est assortie d'une note de concordance qui reflète la validité de la structure proposée. Si la note de concordance est correcte, les indices de rétention du constituant proposé sont comparés à ceux présents dans la bibliothèque élaborée au laboratoire, ou dans les bibliothèques commerciales (Jennings & Shibamoto, 1980 ; Joulain & König, 1998 ; König *et al.*, 2001 ; Adams, 2001), ou encore répertoriés dans la littérature. Toutefois, se limiter à la note de concordance n'est pas suffisant; il faut systématiquement procéder à l'examen du spectre de masse du composé recherché afin d'en tirer les principales informations : masse de l'ion moléculaire, fragmentations caractéristiques ou encore mise en évidence de co-élutions. A ce stade, trois approches différentes (**a**, **b**, et **c**) sont envisagées (**Figures I.1** et **I.2**) :

(**a**) le spectre de masse du constituant et ses indices de rétention sont en accord avec ceux d'un composé présent dans la bibliothèque élaborée au laboratoire. L'identification du constituant est réalisée sans ambiguïté. Cette démarche est systématiquement mise en œuvre quelle que soit la nature du mélange complexe (huile essentielle, hydrolat ou fraction volatile extraite par SPME).

(b) les données spectrales et les indices de rétention du constituant recherché ne correspondent à aucun composé de la bibliothèque du laboratoire mais à ceux d'un composé présent dans les bibliothèques commerciales (ou dans la littérature). Dans ce cas nous vérifions, par l'étude des fragmentations principales en Impact Electronique et en Ionisation Chimique, si les spectres de masse du produit proposé est bien en accord avec la structure de ce dernier. Cette approche mécanistique peut être complétée, lorsque cela s'avère possible, soit par une étape d'hémi-synthèse suivie de l'exploitation de l'analyse du composé synthétisé, soit par le recours à la RMN du carbone 13

(c) aucune proposition de structure n'est faite par les différentes bibliothèques sur la base des données spectrales du constituant. Auquel cas, nous n'avons d'autre ressource que le schéma classique de purification du constituant dans l'optique d'une étude structurale.

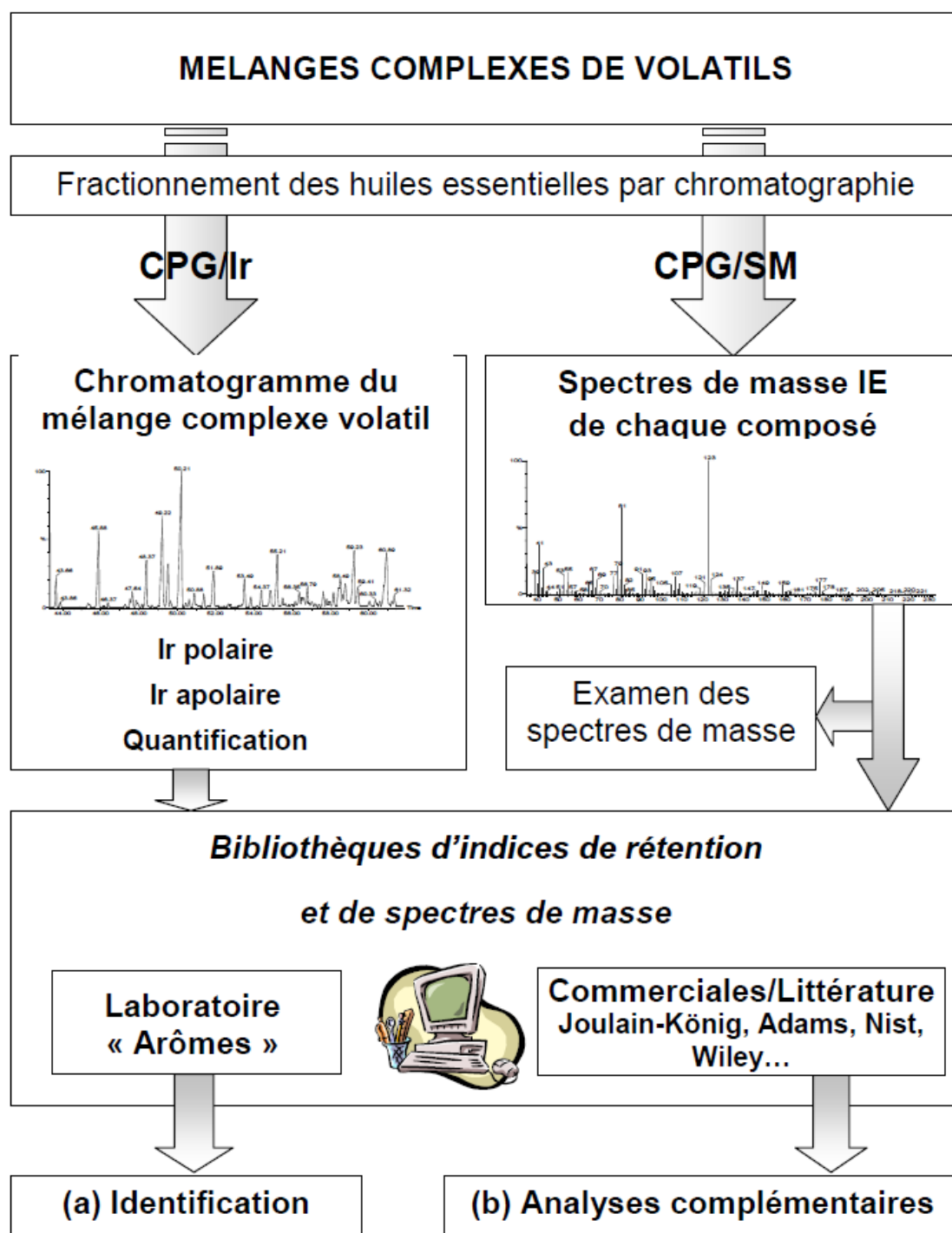


Figure I.1 : Identification des constituants de mélanges complexes de volatils par combinaison les techniques CPG et CPG/SM

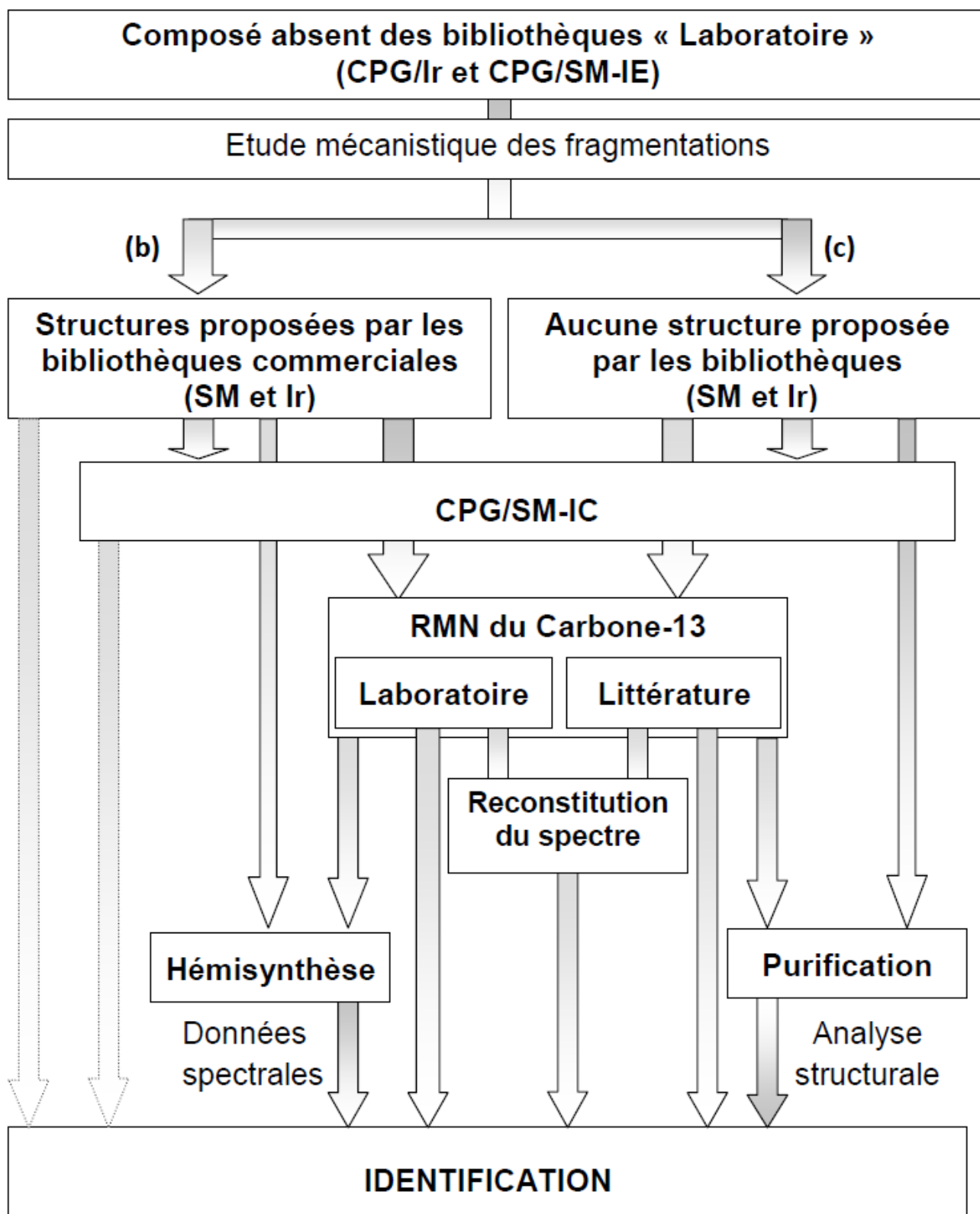


Figure I.2 : Analyses complémentaires mises en œuvre pour l'identification des constituants d'une huile essentielle.

I.3.5 Apport de la CPG chirale à l'analyse des huiles essentielles

Bien au-delà du concept chimique de conformation structurale des molécules, la chiralité tient une place importante dans notre vie de tous les jours et en particulier dans de nombreux mécanismes biologiques. L'énantioselectivité se remarque aussi dans de nombreux mécanismes métaboliques et dans les activités de nombreuses molécules médicalement actives. Ainsi la L-dopa molécule utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson se liera au récepteur neurosynergique et sera métabolisée en dopamine tandis que la D-dopa son isomère optique est totalement inefficace et peut dans certains cas causer une dystonie neurovégétative (Lloyd *et al.*, 1975). De la même manière on peut citer l'exemple du Darvon[®] et du Novrad[®] qui constituent le couple d'énantiomères du dextropropoxyphène. Le premier énantiomère D (propanoate de (2*S*,3*R*)-4-(diméthylamino)-3-méthyl-1,2-diphénylbutan-2-yle) est un analgésique (Condouris, 1997) tandis que le second énantiomère L (propanoate de (2*R*,3*S*)-4-(diméthylamino)-3-méthyl-1,2-diphénylbutan-2-yle) est un antitussif (Carter, 1963). Ainsi, l'importance que revêt la connaissance de la configuration optique, notamment dans le domaine pharmaceutique mais aussi dans celui des arômes et flaveurs, a conduit dès les années 50 à la recherche de techniques analytiques permettant la séparation énantiomérique (Bessley, 2011). Il faudra néanmoins attendre 1966 et les travaux de Gil-Av *et al.* (1966) pour qu'ait lieu la première différenciation d'esters d'acides aminés sur une colonne constituée d'une phase stationnaire d'acétate *N*-trifluoro-acétyl-L-isoleucine de lauryle. Thermiquement instable et de résolution assez faible, elle sera améliorée en 1977 à l'issue des études de Frank, Nicholson et Bayeret, puis se démocratisera dans l'étude des isomères optiques des acides aminés. Entre temps Frank *et al.* (1978) ont développé, dès les années 70, d'autres types de phases stationnaires à plus larges spectres de séparation à partir de métaux de transition. De nombreuses études, dont certaines sont notamment regroupées en un ouvrage (Schreier, 1988), décrivent des applications pour l'étude de nombreuses molécules volatiles issues de matrices alimentaires ou la séparation de molécules odorantes. Assez difficiles à produire et onéreuses, les phases métalliques, dans les années 90, vont laisser place à des phases stationnaires greffées constituées de cyclodextrines (Baser & Buchbauer, 2009).

Les phases stationnaires à base de cyclodextrine : mécanisme et applications

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques formées de plusieurs unités glucopyranose (6-12 unités) liées entre elles par des liaisons glucosidiques α (1-4) et chaque unité glucopyranose possède cinq atomes de carbone asymétriques, ce qui confère aux cyclodextrines des propriétés chirales (**Figure I.3**). Elles résultent de la dégradation enzymatique de l'amidon par les cyclodextrines glucosyltransférases (CGTases) d'origine bactérienne. Bien que des cyclodextrines contenant jusqu'à 12 unités de glucose aient été isolées, seules les cyclodextrines α (cyclomaltohexaose, 6 unités de glucose), β (cyclomaltoheptaose, 7 unités de glucose) et γ (cyclomaltooctaose, 8 unités de glucose), ont fait l'objet d'études poussées et sont commercialement disponibles. Leur découverte à l'état naturel remonte à 1891, tandis que l'élucidation de leur biosynthèse et du micro-organisme capable de les synthétiser date de 1903 par [Shardinger \(1903\)](#) ce qui leur vaudra la désignation de dextrines de Shardinger. L'élucidation structurale des différentes cyclodextrines se fera progressivement dans le temps tout d'abord les α , β et γ ([Freudenberg et al., 1936](#)) puis les δ et σ (9 et 10 unités glucose) ([French, 1957](#)) et enfin les χ et η (11 et 12 unités glucoses) ([Thoma & Stewart, 1965](#)). Leur propriété consistant à former des complexes avec les molécules organiques a été explicitée dès 1932 par [Pringsheim et al. \(1932\)](#) et la stœchiométrie des différents complexes d'inclusion formés a été décrite au sein de quelques publications ([Tabushi et al., 1979](#) ; [Ueno et al., 1979](#) ; [Atwood et al., 1998](#) ; [Hamai, 1999](#)). Les cyclodextrines présentent une disposition spatiale en forme de tore, avec au centre une cavité apolaire et hydrophile et deux faces externe situées à l'opposé du tore : une face étroite dite primaire parcourue par l'ensemble des groupements hydroxyles primaires de la cyclodextrine et une face plus large dite secondaire parcourue par des hydroxyles secondaires (**Figure I.3**).

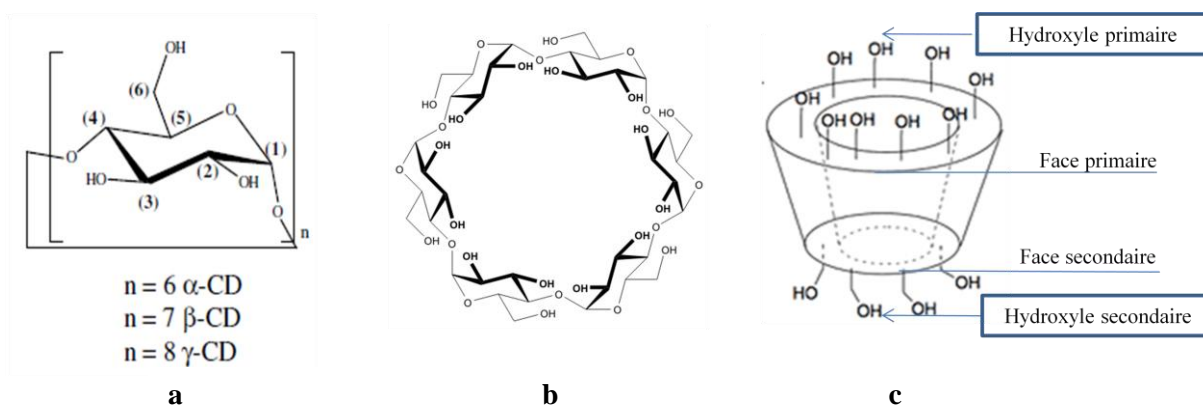


Figure I.3 : Représentations schématiques de la cyclodextrine
 a) unité glucopyranose, b) représentation plane de la β -cyclodextrine,
 c) représentation schématique d'un tore de cyclodextrine

Cette structure en tore confère aux cyclodextrines leurs propriétés physico-chimiques et en fait des molécules très adaptées à l'inclusion de molécules hydrophobes ou très peu polaires. Etant peu sélectives, les cyclodextrines sont capables de faire des complexes d'inclusion avec un large spectre de molécules et elles constituent ainsi un sélecteur chirale quasi universel (Connor, 1997). Toutefois il a été montré que la taille de la cyclodextrine pouvait être un facteur limitant l'inclusion de constituants invités (Connor, 1997).

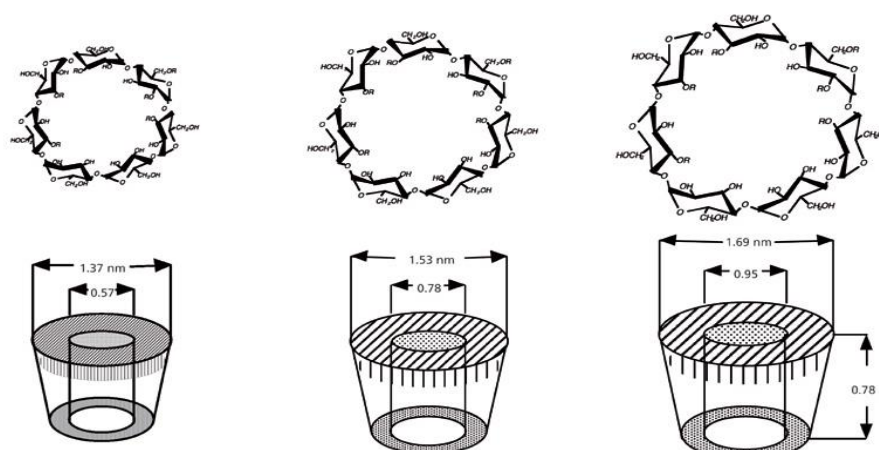


Figure I.4 : Structures et diamètres respectifs des α , β , γ cyclodextrines (Bessley, 2012)

En effet la taille de la cavité toroïdale ainsi que les interactions intervenant en interne et en externe influent sur l'efficacité d'une cyclodextrine par rapport à l'autre (Connor, 1997). Ainsi l' α -cyclodextrine serait plus apte à séparer des constituants de petite taille tandis que la γ -cyclodextrine convient mieux pour des molécules plus volumineuses d'où son utilisation

courante en HPLC. Plus grande que l' α et à peine plus petite que la γ , la β -cyclodextrine forte de ses 35 centres asymétriques s'avère être le compromis idéal. Elle est particulièrement adaptée à la séparation de molécules de taille intermédiaire C10-C20, ce qui en fait la phase stationnaire privilégiée pour des applications chirales en CPG (Keim *et al.*, 1991).

La discrimination chirale consiste à séparer les énantiomères de la molécule d'intérêt selon un processus basé sur la formation de complexes de diastéréoisomères entre molécules chirales (racémates) et les sélecteurs chiraux. Avec ces sélecteurs chiraux, ces énantiomères forment alors des liaisons non covalentes situées à la surface de la phase stationnaire et vont ainsi s'agencer en des diastéréoisomères labiles ayant des propriétés physiques différentes. Ces derniers seront donc plus ou moins bien retenus sur la colonne chirale. Le mécanisme d'action des cyclodextrines reste aujourd'hui encore imprécis. Il se déroulerait en deux étapes : Tout d'abord l'inclusion hydrophobe de la molécule au sein de la cavité chirale de la cyclodextrine. Puis l'analyte littéralement bloqué dans la cage se lierait par le biais des groupements se situant au voisinage du ou des centres asymétriques par des interactions type liaison hydrogène avec les groupements hydroxyles situés sur la face secondaire du tore. Dans ce cas précis, la reconnaissance chirale dépend uniquement de l'adéquation entre la taille de la cavité et le motif hydrophobe du composé analysé. Une modification ne serait-ce que minime dans ce motif peut entraîner des variations importantes tant sur la rétention que sur la sélectivité (Connor, 1997).

Les cyclodextrines étant des polymères de sucres, ces derniers souffrent d'une grande vulnérabilité à l'oxydation et à la dégradation à haute température (Beesley & Scott, 1998). Ainsi des phases stationnaires à partir de cyclodextrines dérivatisées ont été développées et se sont depuis démocratisées, si bien que l'on en retrouve un certain nombre disponible dans le commerce. D'après Beesley (2012), on en dénombre aujourd'hui pas moins de 45 dont les principales applications ont été regroupées dans plusieurs revues et ouvrages (Beesley, 2011 ; Bicchi *et al.*, 1999 ; Werkhoff *et al.*, 1993 ; Wüst & Mosandl, 1999 ; König & Hochmuth, 2004 ; Smelcerovic *et al.*, 2013 ; König, *et al.*, 1992 ; Pietsh & König, 1997 ; Zellner *et al.*, 2010 ; Beesley & Scott, 1998 ; Tranchant, 1996).

La CPG chirale appliquée aux huiles essentielles et aux matrices volatiles.

L'utilisation de phases stationnaires chirales diamide ou métallique s'est avérée inefficace pour l'étude des composés volatils contenus dans les huiles essentielles et certaines

matrices alimentaires (Baser & Buchbauer, 2009). Les cyclodextrines se sont avérées être des phases plus adéquates pour séparer et quantifier les différents couples d'énantiomères présents dans les huiles essentielles. Cependant malgré l'amélioration des techniques, il n'existe toujours pas de colonne universelle applicable à la séparation de tous les types de molécules volatiles. De nombreux auteurs se sont néanmoins intéressés à la capacité de séparation des phases stationnaires disponibles et en particulier à l'élucidation des proportions énantiomériques des constituants des huiles essentielles (Bicchi *et al.*, 1999 ; Werkhoff *et al.*, 1993 ; Wüst & Mosandl, 1999 ; König & Hochmuth, 2004 ; Smelcerovic *et al.*, 2013 ; König *et al.*, 1992 ; Pietsh & König, 1997). L'étude bibliographique réalisée à partir de huit revues et de 39 publications a permis de constater que les phases stationnaires les plus utilisées sont des dérivés de β -cyclodextrines obtenus par modification des hydroxyles situés en position 2, 3 et 6 de chaque unité glucose (**Figure I.3.a**) (Beesley, 2012 ; Bicchi *et al.*, 1999 ; Werkhoff *et al.*, 1993 ; Wüst & Mosandl, 1999 ; König & Hochmuth, 2004 ; Smelcerovic *et al.*, 2013 ; König *et al.*, 1992 ; Pietsh & König, 1997). Ainsi, les β -cyclodextrines (noms commerciaux entre parenthèses) les plus répandues sont : la 2,3,6-tri-O-pentyle (Lipodex C, Cyclodex-B®), la 2,3-di-O-acétyl-6-O-tertiobutyldiméthylsilyle (Hydrodex- β -TBDAc), la 2,3-di-O-éthyl-6-O-tertiobutyldiméthylsilyle (Rt®- β dexSe, Hydrodex- β -6TBDE) et la 2,3-di-O-méthyl-6-O-tertiobutyldiméthylsilyle (Rt®- β dexSm, Hydrodex- β -6TBDM). On rapporte également deux phases stationnaires de type γ -cyclodextrine : la 2,6-di-O-pentyl-3-O-butyryle (Lipodex E) et la 3-O-méthyl-2,6-di-O-butyryle.

A notre connaissance, aucune étude ne relate l'utilisation de phase stationnaire de type α -cyclodextrine pour l'analyse des huiles essentielles. En règle générale, la discrimination chirale des monoterpènes hydrocarbonés et oxygénés se réalise convenablement sur la quasi-totalité des β -cyclodextrines commerciales alors que les γ -cyclodextrines ont tendance à être plus sélectives vis-à-vis des composés oxygénés, en particulier les alcools. Il existe cependant peu de phases capables de séparer les stéréoisomères chiraux de sesquiterpènes aussi bien hydrocarbonés qu'oxygénés ; les meilleurs résultats ont été obtenus avec une colonne de type Megadex DETTBS- β (diéthyl-tertiobutyl-silyl- β -cyclodextrine) qui a permis de séparer les énantiomères du γ -muurolène, de l' α -muurolène, du β -bisabolène et du δ -cadinène ainsi que de l' α -bisabolol et du cubébol (Saritas *et al.*, 2001). Les auteurs ont également réussi à discriminer à l'aide d'une colonne hydrodex- β -3P (2,6-di-O-méthyl, 3-O pentyl-tertiobutylsilyl- β -cyclodextrine) des énantiomères du γ -muurolène et du 10-épi-murrola-4-11-diène présents dans l'huile essentielle de *Mnium hornium*. En utilisant la même phase

stationnaire, une étude a permis la différenciation chirale de diterpènes de la famille des kauranes, des abietatrianes et des beyéranes ; il s'agit notamment des énantiomères du 15-kaurène, du 16-kaurène, du 7,13-abiétatriène et du 15-beyérène présents dans les huiles essentielles de *Cryptomeria japonica*, *Podocarpus spicatus*, *Pellia epiphylla*, *Lophocolea bidentata*, *Araucaria araucana* et *Thuja occidentalis* (Pietsh & König, 1997).

Il est nécessaire de distinguer les études visant à discriminer les isomères optiques de molécules isolées (standards) et celles ayant pour objectif la distinction chirale de composés en mélange. Dans le cas des huiles essentielles, il est fréquent d'utiliser différentes phases stationnaires afin de résoudre les co-élutions entre les énantiomères des multiples composés du mélange (Zawirska-Wojtasiak *et al.* (2010) ; Filipi *et al.*, 2006 ; Saritas *et al.*, 2001). Ainsi, Zawirska-Wojtasiak *et al.* (2010) ont eu recours à une colonne de type Rt®- β dexSm pour séparer les stéréoisomères de l' α -pinène, du β -pinène, du limonène, du linalol et du terpinène-4-ol et à une colonne de type Rt®- β dexSa pour ceux de la carvone (Zawirska-Wojtasiak *et al.* 2010). De même, l'utilisation conjointe d'une Hydrodex- β -3P et d'une Lipodex E a permis de résoudre un problème de co-élution entre les isomères optiques du β -pinène et du sabinène (Filipi *et al.*, 2006).

A l'état naturel, les proportions respectives des énantiomères d'un même composé peuvent varier considérablement ; ces ratios peuvent varier en fonction de l'origine botanique (Baser & Buchbauer, 2009) mais aussi en fonction de l'origine géographique. Ainsi, Wüst *et al.* (1997) ont déterminé l'identité chirale des huiles essentielles de géranium provenant de Réunion, de Chine et d'Egypte. Les ratios énantiomériques ont été également utilisés pour la détection d'adultération dans les huiles essentielles commerciales de bergamote, de menthe poivrée et de mélisse officinale (König & Hochmuth, 2004).

I.4. Outils statistiques

Les travaux de recherche actuels sur les compositions chimiques des huiles essentielles et des fractions volatiles pré-concentrées par SPME, intègrent de plus en plus l'étude de la variabilité chimique induite par les critères environnementaux (altitude, nature du sol, climat), physiologiques (morphologie du végétal, stade végétatif) ou encore génétiques. Pour étudier la diversité en métabolites secondaires d'une plante, il est indispensable d'effectuer un traitement statistique des données qualitatives et/ou quantitatives (présence/absence, teneurs) relatives aux constituants des matrices étudiées. Pour cela, les deux outils les plus fréquemment utilisés sont l'Analyse en Composante Principale (ACP) et la Classification

Ascendante Hiérarchique (CAH) (Brereton, 2003). Ces deux méthodes permettent d'avoir une vision synthétique, des similitudes et/ou des différences au sein d'un ensemble d'échantillons. Sans entrer dans les théories régissant les statistiques, nous allons montrer le parti que le chimiste peut en tirer.

L'ACP est un outil permettant de convertir un nuage de points d'un espace multivarié en un nuage de points dans un espace à deux dimensions. Les points et les variables de la matrice sont projetés selon deux axes perpendiculaires représentatifs de l'ensemble du nuage (Cicchetti *et al.*, 2008). Il est important que les deux axes choisis aient un pourcentage de représentation (variabilité expliquée) suffisamment élevé pour que le traitement soit jugé pertinent. Concrètement, dans notre domaine d'étude, les points sont les stations de récolte des échantillons végétaux tandis que les variables sont les pourcentages (normalisés ou standardisés) des constituants du mélange.

La CAH est une méthode d'agglomération de différents points dans un espace varié. Tout d'abord la dissimilarité entre chaque point *via* des calculs de distance est établie, ensuite, le système agglomère les points entre eux de façon itérative et aboutit à la formation de plusieurs groupes. Les agglomérations successives sont représentées sous forme d'arborescence sur un dendrogramme. Ceci permet ainsi de classer les échantillons selon plusieurs groupes, en fonction de l'importance de la dissimilarité entre chaque rameau de l'arbre (Brereton, 2003). Bien que permettant d'établir différents groupes, la CAH ne fournit strictement aucune information concernant les affinités de ces groupes avec les variables utilisées.

Dans notre cas, nous avons systématiquement établi les groupes les plus représentatifs en CAH et confirmé ces résultats en ACP. Puis, les affinités de chaque groupe avec les composés discriminants ont été déterminées par ACP. *In fine*, et selon la classification ainsi faite, chaque échantillon a été confronté aux données de la matrice afin de contrôler les propositions du traitement statistique.

I.5. Séquence analytique

Au travers des différentes étapes de la séquence analytique, nous avons abordé dans cette partie les potentialités et les limites des techniques analytiques utilisées pour l'étude des constituants volatils d'une plante. Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la composition volatile de plantes appartenant aux genres

Xanthium, *Limbarda* et *Senecio*. Pour cela, nous avons développé une approche analytique rigoureuse basée sur :

1. Un échantillonnage raisonné dans le but d'étudier la variabilité chimique des espèces. Pour cela, nous avons procédé aux prélèvements du matériel végétal (plusieurs pieds individuels) dans 25 à 40 localités représentatives de la répartition en Corse du taxon considéré, en veillant à ce que chaque échantillon soit récolté dans le même état phénologique et sur une période courte (1 à 2 mois). Par ailleurs, une station « témoin » a été choisie pour réaliser l'étude des composés volatils contenus dans les organes séparés et l'évolution de ces derniers tout au long du cycle végétatif.

2. Une préparation d'échantillons basée sur la production simultanée d'huiles essentielles par hydrodistillation (HD) et des fractions volatiles par Microextraction sur Phase Solide (MEPS) afin d'obtenir une vision complète des composés volatils de la plante. Le matériel végétal a été hydrodistillé à l'aide d'un appareil de type Clevenger, dans le respect des recommandations de la pharmacopée européenne ([Conseil de l'Europe, 2004](#)). Les rendements en huile essentielle, exprimés en pourcentage ont été calculés à partir de la masse du matériel végétal frais puis ils ont été extrapolés à la masse de matériel végétal sec obtenue après séchage en laboratoire. Pour l'étude de la variabilité chimique en fonction de la localisation des échantillons ou du stade végétatif, les huiles essentielles ont été obtenues en suivant un protocole de distillation scrupuleusement identique. Nous avons mis en oeuvre la SPME de trois pieds individuels pris au hasard au sein de chaque station. Afin d'une part, de valider l'homogénéité chimique de chaque station étudiée (donc le rassemblement de pieds individualisés pour la production d'huile essentielle) et, d'autre part, de vérifier l'adéquation entre les profils chromatographiques des matrices liquides (huiles essentielles) et gazeuses (fractions volatiles) d'un même végétal. En raison de la parfaite adéquation des compositions chimiques entre les deux matrices, nous avons choisi de ne pas présenter les résultats relatifs à l'étude de la fraction volatile dans le manuscrit.

3. Une démarche analytique basée sur une méthodologie performante décrite supra. Elle associe une analyse de routine pour les échantillons individuels provenant de chaque station et une étude « détaillée » intégrant des fractionnements de l'huile essentielle « collective » obtenue pour chaque espèce, par rassemblement des huiles essentielles ayant les mêmes profils chromatographiques. Cette étape de chromatographie sur colonne contribue à

l'amélioration du taux d'élucidation de la composition chimique de l'huile essentielle par l'identification dans les fractions, des constituants minoritaires et des composés non identifiés (absents des bibliothèques de données). Pour ces derniers, nous pouvons ainsi accéder aux spectres de RMN du carbone-13 et/ou du proton.

4. L'interprétation statistique des données sur les huiles essentielles a été réalisée par Analyse en Composants Principales (ACP) et Classification Hiérarchique Ascendante (CAH). Pour chaque espèce, les matrices regroupant les pourcentages normalisés des constituants volatils sont analysées afin de rechercher des corrélations entre la variabilité chimique et les caractères morphologiques des taxons, les facteurs liés à la chorologie de la plante (stade végétatif) ou encore les paramètres environnementaux de la zone de prélèvement.

5. Notre contribution à l'optimisation de la méthodologie du laboratoire, vise à adjoindre la CPG chirale comme outil supplémentaire pour la caractérisation des huiles essentielles. Nous avons choisi d'étudier les ratios énantiomériques des composés majoritaires des huiles essentielles du genre *Senecio*. Notre travail a nécessité l'optimisation des conditions chromatographiques : choix des phases stationnaires, recherche des paramètres de séparation (quantité injectée, volume de fuite, programmation de température, vitesse du gaz vecteur) sur des composés standards chiraux (traités individuellement) puis sur les constituants dans les huiles essentielles. Pour chaque huile essentielle, l'identification des couples en présence a été réalisée par CPG/SM et leur ratio énantiomérique a été calculé en CPG-FID à partir de l'aire des pics normalisés par étalonnage interne.

6. Dans le but d'identifier des applications potentielles dans le domaine de l'agroalimentaire et/ou de la cosmétique, nous avons procédé à la détermination des activités antioxydantes de l'huile essentielle de chaque espèce et des fractions correspondantes afin d'identifier d'éventuels principes actifs. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Biochimie du Laboratoire de Génétiques Moléculaires de L'Université de Corse.

De façon analogue, en vue de développer des applications dans le domaine de la métallurgie, nous nous sommes intéressés aux potentiels anticorrosifs des huiles essentielles de *Senecio inaequidens*, *Senecio angulatus*, *Xanthium italicum* et *Limbarda crithmoides* en collaboration avec l'équipe du laboratoire de « Chimie des Substances Naturelles et Synthèse et Dynamique Moléculaire » de l'Université d'Er-Rachidia au Maroc.

CHAPITRE II : LES HUILES ESSENTIELLES DU GENRE

XANTHIUM

Inscrites sur la liste des espèces envahissantes de France (MNHN- INPN 2011) et d'Europe (OEPP), la lampourde d'Italie (*Xanthium italicum*) et la lampourde épineuse (*Xanthium spinosum*) sont considérées comme deux espèces à dynamique d'invasion importante. En Corse, l'expansion de *X. italicum* était considérée en 2008 au stade d'envahissement très rapide (Paradis *et al.*, 2008). A ce niveau, le phénomène d'invasion s'accélère et l'espèce devient très fréquente comme nous pouvons le constater aujourd'hui. *X. spinosum* semble se répandre modérément, toutefois signalons que seules 14 stations étaient cartographiées par Gamisans & Jeanmonod (1998) en 1998 alors que dans notre étude nous en rapportons plus du double sur le territoire insulaire. Dans ce chapitre nous présenterons successivement, l'étude bibliographique du genre *Xanthium* puis l'étude de la variabilité chimique des huiles essentielles des deux espèces.

II.1. Etude bibliographique

Le genre *Xanthium* appartient à la famille des Astéracées et comprendrait 25 espèces réparties sur l'ensemble du globe (Tutin *et al.*, 1976). De nombreux *Xanthium* sont connus en usage traditionnel pour soulager les douleurs liées à certains cancers, limiter les complications du diabète ou pour leurs effets bénéfiques pour sur certains troubles cardiaques (Hartwell, 1968). Ainsi, les infusions et cataplasmes de *X. italicum* était utilisés en Amérique du sud pour soigner les carcinomes et les problèmes de peau, respectivement (Paumes, 2009). *X. spinosum* était appliqué pour combattre la rage, soulager les fièvres chroniques et le diabète (Schapera, I., 1930) mais aussi pour stimuler la sécrétion de salive et comme diurétique (Dragendorff, 1898). La médecine traditionnelle chinoise et japonaise, préconise encore aujourd'hui l'utilisation de *X. strumarium* en fumigation pour soulager les maux de tête, les sinusites et en infusion contre les douleurs articulaires (Mitsuhashi, 1988). A notre connaissance, aucune utilisation traditionnelle des espèces du genre *Xanthium* n'est rapportée en Corse.

La classification botanique du genre *Xanthium* est complexe ; les difficultés taxonomiques sont illustrées par une importante diversité nomenclaturale liée à son caractère cosmopolite. Pour exemple, *X. italicum* est aussi nommé *X. strumarium* subsp. *italicum*

Moretti, *X. strumarium* subsp. *cavanillesii* et *X. echinatum* Murray. En Corse, trois espèces de *Xanthium* sont rapportées : *X. spinosum* (Syn : *X. catharticum*) (Lampourde épineuse), *X. strumarium* (Lampourde européenne) et *X. italicum* (Lampourde d'Italie) (Jeanmonod & Gamisans, 2007). Ce sont des plantes annuelles fleurissant de juillet à septembre pour *X. italicum* et *X. strumarium* et de juillet à octobre pour *X. spinosum*. La localisation de *X. italicum* et *strumarium* se situe le plus souvent en zone littoral sur les arrière-plages et les pelouses humides, alors que *X. spinosum* est nitrophile et arpente ainsi les terrains rudéraux, les exploitations fermières ou agricoles.

X. spinosum est une plante de taille variable pouvant atteindre 30 à 100 cm de hauteur avec des tiges parsemées d'épines de 5 à 10 mm de long. Ces fruits sont parmi les plus petits et les moins poilus du genre *Xanthium* avec des mensurations de 10 à 13 mm de long pour 4 à 5 mm de large (Jeanmonod & Gamisans, 2007). Si *X. spinosum* se distingue facilement des deux autres espèces par la présence d'épines sur ces tiges et par la morphologie de ses fruits, la différenciation morphologique de *X. italicum* et de *X. strumarium* semble beaucoup plus délicate (Tutin *et al.*, 1976). Toutefois, Jeanmonod et Gamisans distinguent *X. italicum* et *X. strumarium* sur la base de la taille et du nombre d'épines disposées à la surface de leurs diaspores (fruits) : 12 à 17 mm de largeur avec 40 à 100 épines pour *X. strumarium* contre 20 à 26 mm et 120 à 160 épines pour *X. italicum* (Jeanmonod & Gamisans, 2007).

Au niveau du territoire insulaire, le genre *Xanthium* est connu pour présenter une variabilité morphologique importante ; cette dernière se traduit par un polymorphisme de la taille des plantes, de la pilosité, ou encore de la forme des feuilles pour les espèces *X. italicum* et *X. spinosum* (Jeanmonod & Gamisans, 2007). Au sein des populations de *X. italicum*, les auteurs ont observé la coexistence de pieds de petites tailles (5-20 cm en moyenne) et des pieds beaucoup plus grands (pouvant atteindre de 100-120 cm de haut). Ces constatations soutiennent l'hypothèse d'un phénomène d'introgession et/ou hybridation avec l'espèce *X. strumarium* (Jeanmonod & Gamisans, 2007), qui est de taille plus petite que les deux autres espèces du genre. De manière analogue, des spécimens de *X. spinosum* présentant des feuilles de petite taille (20 mm de long pour 5 mm de large) et des spécimens à feuilles plus larges, plus longues et souvent plurilobées (30-70 mm de long sur 10-30 mm de large) ont été identifiés en Corse.

Enfin, signalons que parmi les trois espèces présentes aujourd'hui sur l'île, seule *X. strumarium* est native de Corse alors que *X. spinosum* et *X. italicum* sont des espèces introduites originaires du continent Américain (Jeanmonod & Gamisans, 2007). Localisées depuis le XV^{ème} siècle en Europe, ces deux dernières ne sont signalées que plus récemment sur le territoire insulaire : *X. spinosum* en 1834 et *X. italicum* en 1863 (Gamisans & Jeanmonod, 1998). La conséquence directe de leur introduction en Corse est la disparition quasi-totale de l'espèce *X. strumarium* par introgression et/ou hybridation avec l'espèce *X. italicum*. En effet, le taxon *X. strumarium* ne semblait pas rare jusqu'au début du siècle mais depuis 1950, l'espèce disparaît progressivement ; en 1998, le mécanisme d'extinction était bien engagé et aujourd'hui elle est considérée comme une espèce en danger (Jeanmonod & Gamisans, 2007). Du fait de leur bonne adaptation au milieu méditerranéen, la lampourde d'Italie (*X. italicum*) colonise la quasi-totalité des zones humides et une grande partie du littoral alors que la lampourde épineuse (*X. spinosum*) qui présente une bonne affinité avec les sols azotés se retrouve souvent sur les terrains agricoles de la plaine orientale et du centre de l'île (Gamisans & Jeanmonod, 1998).

Le genre *Xanthium* a fait l'objet de nombreux travaux phytochimiques visant à identifier les métabolites secondaires. Plusieurs études décrivent les compositions chimiques des extraits aux solvants organiques obtenus à partir de 13 espèces de *Xanthium* parmi lesquelles *X. strumarium* (McMillan *et al.*, 1975 ; Chandel *et al.*, 2012 ; Mahmoud, 1998 ; Malik *et al.*, 1993 ; Kim *et al.*, 2003 ; Saxena & Mondal, 1994 ; Craig *et al.*, 1976 ; Ramirez-Erosa *et al.*, 2007 ; Ma *et al.*, 1998 ; Qin *et al.*, 2006 ; Han *et al.*, 2006 ; Maitra *et al.*, 2006 ; Agata *et al.*, 1993 ; Cultler & Cole, 1983 ; Cole *et al.*, 1980 ; Pashenko & Pivnenko, 1970), *X. spinosum* (Metwally *et al.*, 1974 ; Abdei-Mogib *et al.*, 1991 ; Omar *et al.*, 1984 ; Piacente *et al.*, 1996 ; Cumanda *et al.*, 1991 ; Salinas *et al.*, 1998 ; Ansari & Dubey, 2000 ; Ginesta *et al.*, 1994 ; Marco *et al.*, 1993a) et *X. italicum* (Tsankova *et al.*, 1993, 1994 ; Kovacs *et al.*, 2009 ; Marco *et al.*, 1993a) mais aussi *X. pungens* (Ahmed *et al.*, 1990 ; Mahmoud *et al.*, 1995, 2005 ; Macleod & Moelles, 1990), *X. riparium* (Pashenko *et al.*, 1969 ; Pashenko & Pivnenko, 1970), *X. macrocarpum* (Lavault & Bruneton, 1979 ; Pinel *et al.*, 2007 ; Lavault *et al.*, 2005), *X. cavanillesii* (Favier *et al.*, 2005, 2006 ; De Riscala *et al.*, 1994), *X. sibiricum* (Sato *et al.*, 1997 ; Kan *et al.*, 2010 ; Bui *et al.*, 2012 ; Dai *et al.*, 2008a, 2008b ; Su *et al.*, 2007 ; Cheng *et al.*, 2011 ; Ling *et al.*, 2010 ; Zhang *et al.*, 2004), *X. canadense* (Tahara *et al.*, 1980 ; Kanaoka *et al.*, 1976), *X. occidentale* (Khafagy & Metwally, 1970, 1971 ; Ghazy *et al.*, 1988), *X.*

indicum (Bohlmann *et al.*, 1982), *X. pennsylvanicum* (Little *et al.*, 1950) et *X. orientale* (Bohlmann & Zdero, 1981 ; Dominguez *et al.*, 1971).

Ces études décrivent principalement la présence de lactones sesquiterpéniques possédant des squelettes guaiane ou seco-guaiane de type xanthanolides (**Figure II.1 X.1-3**) (McMillan *et al.*, 1975 ; Bui *et al.*, 2012 ; Ansari & Dubey, 2000 ; Mahmoud, 1998 ; Malik *et al.*, 1993 ; Kim *et al.*, 2003 ; Saxena & Mondal, 1994 ; Craig *et al.*, 1976 ; Marco *et al.*, 1993a ; Ramirez-Erosa *et al.*, 2007 ; Metwally *et al.*, 1974 ; Abdei-Mogib *et al.*, 1991 ; Omar *et al.*, 1984 ; Piacente *et al.*, 1996 ; Cumanda *et al.*, 1991 ; Tsankova *et al.*, 1994 ; Kovacs *et al.*, 2009 ; Marco *et al.*, 1993a ; Tsankova *et al.*, 1993 ; Ahmed *et al.*, 1990 ; Pashenko & Pivnenko, 1970 ; Lavault & Bruneton, 1979 ; Pinel *et al.*, 2007 ; ; Lavault *et al.*, 2005 ; Favier *et al.*, 2005, 2006 ; De Riscala *et al.*, 1994 ; Tahara *et al.*, 1980 ; Kanaoka *et al.*, 1976 ; Khafagy & Metwally, 1970, 1971 ; Ghazy *et al.*, 1988 ; Bohlmann *et al.*, 1982 ; Little *et al.*, 1950 ; Bohlmann & Zdero, 1981). Ces molécules connues pour leur caractère cytotoxique (Kim *et al.*, 2003 ; Kovacs *et al.*, 2009), s'avèrent être responsables des effets bénéfiques des *Xanthium* au travers de leur activité anti-cancéreuse (Kovacs *et al.*, 2009 ; Ramirez-Erosa *et al.*, 2007 ; Ansari & Dubey, 2000 ; Réthy *et al.*, 2007), anti-bactérienne (Little *et al.*, 1950 ; Pinel *et al.*, 2007 ; Tsankova *et al.*, 1994 ; Ginesta *et al.*, 1994), anti-fongique (Lavault *et al.*, 2005), anti-leishmaniose (Lavault *et al.*, 2005), anti-malaria (Chandel *et al.*, 2012) mais aussi anti-inflammatoire (Kim *et al.*, 2003) et antiulcéreuse (Favier *et al.*, 2005, 2006).

Les autres molécules terpéniques identifiées dans les espèces de *Xanthium* sont des furanoérémophilanes (Bohlmann *et al.*, 1982 ; Ghazy *et al.*, 1988 ; Kanaoka *et al.*, 1976), des dérivés carotanes (Bohlmann *et al.*, 1982 ; Cumanda *et al.*, 1991), des stérols (Dominguez *et al.*, 1971 ; Zhang *et al.*, 2004 ; Kan *et al.*, 2010 ; Salinas *et al.*, 1998 ; Maitra *et al.*, 2006) ou encore des diterpènes de type kaurénique : les carboxyactratylosides (**Figure II.1 X.4 et 5**) (Piacente *et al.*, 1996 ; Macleod & Moelles, 1990 ; Cole *et al.*, 1980 ; Cultler & Cole, 1983). Des dérivés de l'acide caféolyquinique (Pashenko *et al.*, 1969 ; Cheng *et al.*, 2011 ; Agata *et al.*, 1993) ont aussi été rapportés dans des extraits de parties aériennes et de racines de ces plantes. Des thiazonédiones (**Figure II.1 X.6 et 7**) (Mahmoud *et al.*, 1995, 2005 ; Ma *et al.*, 1998 ; Qin *et al.*, 2006 ; Han *et al.*, 2006) ont été mises en évidence à partir d'extraction au méthanol de fruits de *X. pungens* (Macleod & Moelles, 1990), *X. strumarium* (Ma *et al.*, 1998 ; Qin *et al.*, 2006 ; Han *et al.*, 2006 ; Cultler & Cole, 1983 ; Cole *et al.*, 1980), *X. sibiricum* (Cheng *et al.*, 2011) et *X. spinosum* (Piacente *et al.*, 1996). Ces composés azotés seraient

responsables de la toxicité accrue des fruits autant pour l'homme que pour les animaux (Turgut *et al.*, 2005 ; Stuart *et al.*, 1981).

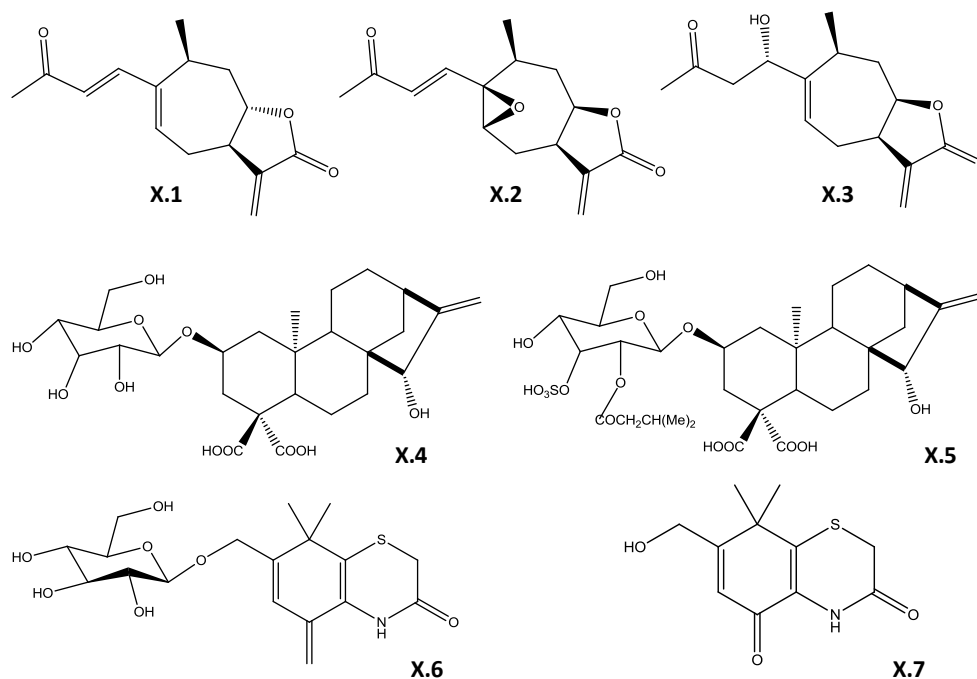


Figure II.1 : Exemples de Xanthanolides, de Carboxyatractylosides et de Thiazonidiones trouvés dans les extraits de plusieurs espèces du genre *Xanthium*

X.1: (*E*)-2-Xanthatine ; **X.2:** époxyde de 8-épixanthatine ; **X.3:** 2- α -hydroxy 8-épixanthinosine ; **X.4:** Acide 2- β -O- β -D-glucopyranosyl-15 α -hydroxy-kaur-16- ϵ -n-18,19-dicarboxylique ; **X.5:** 4' désulphatedcarboxyatractyloside ; **X.6:** 7-hydroxyméthyl-8,8-diméthyl-4,8-dihydrobenzol[1,4]thiazine-3,5-dione-11-O- β -D-glucopyranoside ; **X.7:** Xanthadione

Nous ne dénombrons que peu d'articles sur les huiles essentielles du genre *Xanthium*. A notre connaissance seulement huit études ont été réalisées à ce jour, elles concernent neuf huiles essentielles obtenues à partir de six espèces : *X. cavanelesii* d'Argentine (Taher *et al.*, 1985), *X. canadense* du Japon (Sakuda & Tahara, 1982), *X. sibiricum* de Chine (Liu *et al.*, 2010), *X. brasiliicum* d'Iran (Habibi *et al.*, 2004), *X. pennsylvanicum* de Russie (Kozhin & Ikonnikov, 1980) et *X. strumarium* du Brésil (Scherer *et al.*, 2010), d'Iran (Esmaeili *et al.*, 2006) et d'Inde (Ahuja & Nigam, 1970) (Tableau II.1). Ces travaux décrivent la composition chimique d'huiles essentielles obtenues à partir de parties aériennes (Taher *et al.*, 1985 ; Kozhin & Ikonnikov, 1980 ; Habibi *et al.*, 2004), de feuilles (Scherer *et al.*, 2010 ; Esmaeili *et al.*, 2006 ; Ahuja & Nigam, 1970 ; Sakuda & Tahara, 1982), de fruits (Liu *et al.*, 2010) et de tiges (Esmaeili *et al.*, 2006). Ainsi nous pouvons classer les échantillons en quatre groupes sur la base de leur composition chimique :

- trois huiles essentielles riches en monoterpènes hydrocarbonés (Taher *et al.*, 1985 ; Kozhin & Ikonnikov, 1980 ; Ahuja & Nigam, 1970). Parmi ces échantillons, nous retrouvons les parties aériennes de *X. pennsylvanicum* (Kozhin & Ikonnikov, 1980) et de *X. cavanelessii* (Taher *et al.*, 1985) ainsi que les feuilles de *X. strumarium* d'Inde (Ahuja & Nigam, 1970) ; elles sont caractérisées par un taux de limonène toujours supérieur ou égal à 35%.
- deux huiles essentielles riches en sesquiterpènes hydrocarbonés (Scherer *et al.*, 2010 ; Sakuda & Tahara, 1982). Il s'agit des feuilles de *X. strumarium* du Brésil (Scherer *et al.*, 2010) avec comme composé ultra-majoritaire le β -guaiène (79,6%) et celles de *X. canadense* (Sakuda & Tahara, 1982) dominées par le germacrène-D (28,5%).
- trois huiles essentielles riches en monoterpènes oxygénés (Esmaeili *et al.*, 2006 ; Habibi *et al.*, 2004). Pour ces dernières, nous distinguons les feuilles et tiges de *X. strumarium* ainsi que les parties aériennes de *X. brasilicum* d'Iran (Esmaeili *et al.*, 2006 ; Habibi *et al.*, 2004) qui sont caractérisées par une forte teneur en bornéol (11,0%, 7,9% et 28,9%, respectivement).
- Enfin, nous pouvons signaler que l'huile essentielle de fruits de *X. sibiricum* de Chine (Liu *et al.*, 2010) est la seule présentant des acides linéaires tels que l'acide eicosanique (4,23%) et palmitique (4,23%) comme constituants majoritaires.

Tableau I.1: Données de la littérature sur les huiles essentielles du genre *Xanthium*

Espèces étudiées ^a	Sp1			Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	
Parties étudiées ^b	Fe		Ti	Pa	Pa	Fe	Pa	Fr	
Références ^c	[A]	[B]	[C]	[B]	[D]	[E]	[F]	[G]	[H]
Origines ^d	BR	IR	IND	IR	RA	RU	JP	IR	PRC
Composés majoritaires^e									
<i>cis</i> -3-hexène-1-ol	-	-	np	-	-	np	5,3	-	-
β -pinène	-	-	np	-	5,4	mc	-	-	-
limonène	2,2	25	35,0	15,0	43,6	65	1,8	-	1,17
terpinolène	-	-	7,0	-	-	-	-	-	-
linalol	-	-	np	-	0,8	-	-	-	2,34
bornéol	-	11	np	7,9	3,6	np	-	28,9	-
terpinène-4-ol	-	0,9	np	5,4	1,1	np	-	-	-
fenchone	-	-	np	-	-	np	-	21,1	-
acétate d'isobornyle	-	-	np	-	-	np	-	9,1	-
β -cubébène	0,3	6,3	np	1,3	-	np	-	-	-
(<i>E</i>)- β -caryophyllène	3,9	1,7	6,0	-	1,6	np	4,0	-	-
germacrène-D	-	-	np	1,0	-	np	28,5	-	-
β -guaiène	79,6	-	np	-	-	np	-	-	-
β -sélinène	-	3,2	np	10,1	-	np	-	-	-
δ -cadinène	0,4	3,9	np	0,5	4,6	np	4,8	-	-
α -ionone	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-
carvéol	-	-	25,0	-	-	-	-	-	-
4-hydroxyguaia-6 (7), 10 (14)-diène	-	-	-	-	np	-	4,5	-	-

Tableau I. 1: suite

Espèces étudiées ^a	Sp1			Sp2		Sp3	Sp4	Sp5	Sp6
Parties étudiées ^b	Fe		Ti		Pa	Pa	Fe	Pa	Fr
Références ^c	[A]	[B]	[C]	[B]	[D]	[E]	[F]	[G]	[H]
Origines ^d	BR	IR	IND	IR	RA	RU	JP	IR	PRC
Composés majoritaires^e									
Acide eicosanoïque	-	-	-	-	-	-	-	-	4,23
acide palmitique	-	-	-	-	-	-	-	-	4,23
Familles de composés									
Composés hydrocarbonnés	91,23	31	mc	31,7	66,5	mc	51	7	np
Composés oxygénés	6,8	54	np	56,4	17,3	np	15,9	74,8	mc
Monoterpènes hydrocarbonnés	2,8	16	mc	9,8	55,2	mc	1,8	3,7	np
Sesquiterpènes hydrocarbonnés	88,43	13	np	19,7	11,3	np	49,2	3,3	np
Autres composés hydrocarbonnés	-	1,9	np	2,2	-	np	np	-	np
Monoterpènes oxygénés	0,3	33	np	46	14,2	np	-	68,5	np
Sesquiterpènes oxygénés	6,5	21	np	7,7	3,1	np	8,7	6,3	np
Diterpènes oxygénés	-	-	np	2,7	-	np	1,9	-	np
Composés non terpéniques oxygénés	tr	-	np	-	-	np	5,3	-	mc

^a Espèces étudiées: Sp1: *X. strumarium*; Sp2: *X. cavanelesii*; Sp3: *X. pennsylvanicum*; Sp4: *X. canadense*; Sp5: *X. brassicum*; Sp6: *X. sibiricum*

^b Parties étudiées: Pa: parties aériennes, Fe: Feuilles; Ti: Tiges; Fr: Fruits

^c Références: A: (Sherer *et al.*, 2010); B: (Esmaeli *et al.*, 2006) ; C: (Ahuja & Nigam, 1970); D: (Taher *et al.*, 1985); E: (Kozhin & Konnikov, 1980); F: (Sakuda & Tahara), 1982; G: (Habibi *et al.*, 2004); H: (Liu *et al.*, 2010)

^d Origines géographiques: BR: Brasil, IND: Inde; IR: Iran; JP: Japon; PRC: Chine; RA: Argentine; RU: Russie;

^e Composés majoritaires identifiés sur l'ensemble des huiles essentielles du genre *Xanthium*
np: Valeurs non précisées; mc: Composés majoritaires dont les proportions ne sont pas précisées

II.2. Compositions chimiques des huiles essentielles de *X. italicum* et *X. spinosum*

Dans le cadre des présents travaux de thèse, nous nous sommes intéressés aux huiles essentielles obtenues à partir de *X. italicum* et *X. spinosum*, deux espèces considérées comme envahissantes et présentes en abondance suffisante pour envisager une valorisation économique par la production d'huile essentielle. *X. strumarium* a été écartée de l'étude puisqu'il s'agit d'une espèce très peu représentée sur le territoire insulaire. En accord avec la séquence analytique décrite dans le chapitre 1, pour chaque espèce nous avons tout d'abord procédé à l'extraction des huiles essentielles individuelles obtenues à partir des parties aériennes récoltées dans 25 localités de Corse. Ces échantillons ont préalablement été soumis à une analyse « de routine » par CPG-DIF et CPG/SM puis ils ont été regroupés afin de constituer une huile essentielle « collective » des deux espèces. Celle-ci a été fractionnée sur colonne et les fractions ainsi obtenues ont été analysées afin d'améliorer le taux d'élucidation de la composition chimique. En complément pour chaque plante, nous avons réalisé l'étude des huiles essentielles obtenues à partir des organes séparés ainsi que le suivi de la composition chimique au cours du cycle végétatif. Pour cela, les teneurs des composés majoritaires et des familles chimiques ont été mesurées chaque mois de mars à octobre sur la station de Furiani S15 pour *X. italicum* et de mai à décembre sur la station de Corte S1 pour *X. spinosum*. Les résultats sont exprimés en mg/100g de plante sèche afin de prendre en compte les variations de rendement et de teneur en eau. Enfin, nous nous proposons d'étudier la variabilité chimique en recherchant des corrélations entre le polymorphisme morphologique des deux espèces et la composition des huiles essentielles.

II.2.1. Analyse des huiles essentielles de *Xanthium italicum*¹

L'analyse de l'huile essentielle collective de *X. italicum* a permis l'identification de 107 composés représentant 98,7 % de la composition chimique du mélange (**Tableau II.2**). Les composés majoritaires sont le limonène **Xi8** (35,3%), le sabinène **Xi3** (5,8%), le bornéol **Xi21** (5,6%), le germacrène D **Xi70** (2,5 %) et l' α -bisabolol **Xi101** (2,4%). L'huile essentielle est largement dominée par des composés hydrocarbonés (66,2%) et plus particulièrement, par les monoterpènes hydrocarbonés qui représentent plus de la moitié de la composition chimique

¹ Andreani, S., Barboni, T., Desjobert, J. M., Paolini, J., Costa, J., & Muselli, A. (2012). *Flavour and Fragrance Journal*, 27(3), 227-236.

de l'huile essentielle (50,3%). Par comparaison avec la littérature, l'huile essentielle des parties aériennes de *X. italicum* de Corse peut être rapprochée de celles des feuilles de *X. strumarium* d'Iran (Esmaeili *et al.*, 2006) et d'Inde (Ahuja & Nigam, 1970) et de celles des parties aériennes de *X. cavanillesii* d'Argentine (Taher *et al.*, 1985) et *X. pennsylvanicum* de Russie (Kozhin & Ikonnikov, 1980) dans lesquelles le limonène est le composé majoritaire (25,0%, 35,0%, 43,6% et 65,0%, respectivement).

L'hydrodistillation des feuilles, des tiges, des fleurs et des fruits de *X. italicum* a permis d'obtenir des huiles essentielles avec des rendements respectifs de 0,14%, 0,12%, 0,18% et 0,07%. Les rendements en huiles essentielles obtenues à partir des tiges, des feuilles et des fleurs (capitules) sont comparables à ceux obtenus pour les parties aériennes totales (0,20% en moyenne calculée sur les 25 échantillons (Annexe 1) tandis que celui obtenu à partir des fruits est très inférieur (Tableau II. 2). Nous pouvons donc considérer que par rapport aux fruits les autres organes sont plus aromatiques.

L'analyse a permis d'établir la présence de 77, 74, 85 et 71 composés respectivement dans les huiles essentielles de feuilles, de tiges, de fleurs et de fruits ; ils représentent toujours plus de 90 % de la composition globale. Les organes séparés produisent des huiles essentielles avec des compositions chimiques qualitativement similaires qui ne diffèrent que par quelques variations quantitatives de leurs composés majoritaires. L'huile essentielle de tiges est dominée par le limonène **Xi8** (47,9%), ce dernier reste le composé majoritaire de celle de feuilles (**Xi8** : 22,9%) suivi par le germacrène-D **Xi70** (15,8%) et le bornéol **Xi21** (8,8%). L'huile essentielle de fleurs se distingue par la présence du δ -sélénène **Xi75** (22,4%), du germacrène-D **Xi70** (17,0%) et du δ -élémente **Xi43** (7,4%) alors que le limonène **Xi8** devient clairement minoritaire (2,6%). Les fruits présentent une composition volatile singulière avec comme composés majoritaires l' α -bisabolol **Xi101** (43,0%), l' α -cadinol **Xi99** (5,0%) et l'(E,E)- α -farnésol **Xi103** (4,3%). Ainsi nous différencions les huiles essentielles produites par les différents organes de la plante. Bien que les feuilles, les fleurs et les tiges soient caractérisées par une forte teneur en composés hydrocarbonés, il apparaît que les monoterpènes hydrocarbonés dominant dans les tiges (56,8%) alors que les sesquiterpènes hydrocarbonés sont majoritaires dans les fleurs et les feuilles (69,5% et 37,8% respectivement). A *contrario* l'huile essentielle de fruits est très riche en sesquiterpènes oxygénés (61,5%).

Tableau II. 2: Compositions chimiques des huiles essentielles de *Xanthium italicum*

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Partie aériennes ^f				Organes séparés ^g				identification ^h
						C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr	
						%	%	%	%	%	%	%	%	
Xi1	α-pinène	936	931	1022	1,01	2,1	0,1	4,6	2,2±1,33	1,1	0,7	0,2	-	Ir, SM
Xi2	camphène	950	944	1066	1,01	1,7	0,3	5,3	2,1±1,22	1,0	1,3	0,1	-	Ir, SM
Xi3	sabinène	973	966	1120	1,01	5,8	0,6	13,9	6,1±4,27	0,5	4,1	0,1	-	Ir, SM
Xi4	β-pinène	978	971	1110	1,01	1,6	0,1	1,6	0,7±0,42	0,3	0,5	0,1	-	Ir, SM
Xi5	myrcène	987	982	1157	1,01	1,5	0,1	1,3	0,8±0,41	0,3	0,8	0,1	-	Ir, SM
Xi6	α-terpinène	1013	1010	1176	1,01	1,0	0,1	1,2	0,5±0,26	0,2	0,4	-	-	Ir, SM
Xi7	β-phellandrène	1023	1024	1208	1,01	1,1	-	2,7	0,7±0,69	0,1	0,1	0,3	0,2	Ir, SM
Xi8	limonène	1025	1024	1199	1,01	35,3	17,6	42,2	30,4±6,45	22,9	47,9	2,6	1,0	Ir, SM
Xi9	γ-terpinène	1051	1049	1240	1,01	0,1	0,1	3,5	0,9±0,94	tr	1,0	0,5	-	Ir, SM
Xi10	trans-hydrate de sabinène	1053	1053	1450	1,24	tr	0,1	1,1	0,3±0,29	-	-	0,9	-	Ir, SM
Xi11	nonanal	1076	1080	1398	1,40	0,4	0,1	0,5	0,2±0,13	0,1	0,2	0,3	0,2	Ir, SM
Xi12	terpinolène	1082	1079	1276	1,01	0,1	0,1	1,2	0,3±0,24	0,1	-	0,5	-	Ir, SM
Xi13	linalol	1086	1085	1544	1,34	0,2	-	0,4	0,2±0,09	-	-	-	-	Ir, SM
Xi14	α-campholénal	1105	1105	1476	1,40	0,3	0,1	0,4	0,2±0,09	0,2	0,1	-	-	Ir, SM
Xi15	trans-p-mentha-2,8-diène-1-ol	1113	1116	1617	1,34	tr	-	0,5	0,2±0,10	0,1	tr	-	-	Ir, SM
Xi16	camphre	1123	1121	1522	1,30	0,4	-	1,0	0,3±0,27	0,3	0,1	0,1	0,2	Ir, SM
Xi17	cis-p-mentha-2,8-diène-1-ol	1125	1123	1663	1,34	0,1	-	1,4	0,4±0,37	-	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
Xi18	trans-pinocarvéol	1126	1127	1652	1,34	1,1	-	0,8	0,3±0,20	0,8	-	-	-	Ir, SM
Xi19	cis-verbénol	1136	1130	1676	1,34	0,1	-	0,8	0,2±0,20	0,1	0,1	-	-	Ir, SM
Xi20	iso-bornéol	1142	1142	1670	1,34	0,1	-	0,4	0,2±0,10	-	0,1	-	-	Ir, SM
Xi21	bornéol	1150	1151	1679	1,34	5,6	0,5	15,3	3,2±3,51	8,8	0,3	0,5	2,9	Ir, SM
Xi22	iso-pinocamphone	1151	1152	1172	1,30	tr	-	1,0	0,2±0,30	0,2	-	-	-	Ir, SM
Xi23	cryptone	1160	1156	1667	1,30	tr	0,1	0,2	0,1±0,04	0,2	-	-	-	Ir, SM
Xi24	p-cymène-8-ol	1161	1159	1834	1,34	tr	-	0,1	0,1±0,00	-	-	-	0,1	Ir, SM
Xi25	terpinène-4-ol	1164	1161	1590	1,34	1,5	0,1	3,8	1,7±1,16	0,2	0,6	0,1	0,1	Ir, SM
Xi26	myrténal	1172	1170	1590	1,40	0,1	-	0,6	0,2±0,12	0,4	tr	0,1	-	Ir, SM
Xi27	cis-dihydrocarvone	1172	1172	1598	1,30	0,1	0,0	0,4	0,2±0,10	-	0,1	-	-	Ir, SM
Xi28	α-terpinéol	1176	1173	1698	1,34	0,1	0,1	0,6	0,2±0,12	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau II. 2: Suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Partie aériennes ^f				Organes séparés ^g				identification ^h
						C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr	
						%	%	%	%	%	%	%	%	
Xi29	myrténol	1178	1177	1796	1,34	0,1	-	0,5	0,2±0,12	-	-	-	0,1	Ir, SM
Xi30	<i>trans</i> -isopipériténol	1180	1180	1736	1,34	0,5	-	0,6	0,2±0,14	-	-	0,3	-	Ir, SM
Xi31	<i>cis</i> -pipéritol	1181	1183	1770	1,34	0,4	-	0,2	0,1±0,04	0,3	-	-	tr	Ir, SM
Xi32	dodécane	1200	1197	1200	1,00	0,1	0,1	0,7	0,2±0,18	tr	0,1	-	-	Ir, SM
Xi33	<i>cis</i> -carvéol	1210	1200	1870	1,34	0,4	0,1	0,7	0,2±0,18	tr	-	-	-	Ir, SM
Xi34	formate de bornyle	1212	1213	1558	1,55	0,3	-	0,3	0,2±0,08	-	-	-	-	Ir, SM
Xi35	carvone	1214	1217	1754	1,30	0,5	-	0,5	0,2±0,13	-	-	-	-	Ir, SM
Xi36	pulégone	1216	1218	1645	1,30	tr	-	0,2	0,2±0,00	-	-	0,5	-	Ir, SM
Xi37	déc-3-en-2-one	1219	1221	1603	1,30	0,1	-	0,2	0,1±0,04	-	-	-	-	Ir, SM
Xi38	<i>iso</i> -pipériténone	1240	1247	1172	1,30	tr	0,1	0,3	0,2±0,07	tr	-	-	tr	Ir, SM
Xi39	périllaldéhyde	1260	1250	1790	1,40	tr	-	0,2	0,1±0,04	-	-	-	0,1	Ir, SM
Xi40	acétate de bornyle	1270	1269	1570	1,55	1,2	0,4	7,0	2,7±1,42	3,0	3,2	0,9	2,6	Ir, SM
Xi41	undécan-2-one	1273	1276	1592	1,30	tr	0,1	0,2	0,1±0,04	-	-	-	0,1	Ir, SM
Xi42	acétate de myrtényle	1301	1301	1683	1,55	0,1	-	0,4	0,2±0,10	-	-	-	0,4	Ir, SM
Xi43	δ-élémente	1340	1334	1462	1,00	tr	-	3,4	1,3±0,89	2,5	1,3	7,4	0,3	Ir, SM
Xi44	α-cubébène	1355	1346	1452	1,00	0,1	-	0,4	0,1±0,08	tr	0,1	0,2	tr	Ir, SM
Xi45	propionate de bornyle	1363	1359	1630	1,50	0,1	-	0,7	0,2±0,15	0,4	0,2	0,6	tr	Ir, SM
Xi46	(<i>E</i>)-β-damascénone	1363	1362	1780	1,30	tr	-	0,2	0,1±0,04	0,1	0,2	0,2	tr	Ir, SM
Xi47	méthyl eugénol	1369	1371	1992	1,24	1,0	0,1	1,7	0,4±0,35	0,4	1,5	1,1	0,3	Ir, SM
Xi48	α-ylangène	1376	1373	1459	1,00	0,5	-	0,6	0,3±0,15	0,6	tr	1,9	0,3	Ir, SM
Xi49	α-bourbonène	1378	1378	1521	1,00	1,0	-	0,3	0,1±0,06	0,3	-	-	-	Ir, SM
Xi50	α-copaène	1379	1381	1483	1,00	0,2	-	3,0	0,7±0,86	-	1,5	0,3	-	Ir, SM
Xi51	dodécan-2-one	1381	1383	1725	1,30	0,3	-	1,5	0,4±0,50	-	0,1	-	0,3	Ir, SM
Xi52	dodécanal	1389	1388	1707	1,40	0,2	-	0,3	0,2±0,07	-	0,1	0,3	0,3	Ir, SM
Xi53	isobutyrate de bornyle	1404	1400	1632	1,55	0,4	-	0,3	0,1±0,06	-	0,1	-	0,3	Ir, SM
Xi54	α-gurjunene	1413	1409	1532	1,00	0,2	-	1,0	0,4±0,35	-	0,1	0,1	0,5	Ir, SM
Xi55	aristoléne	1423	1412	1570	1,00	0,5	-	0,3	0,2±0,09	0,2	0,1	0,3	-	Ir, SM

Tableau II. 2: Suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Partie aériennes ^f				Organes séparés ^g				identification ^h
						C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr	
						%	%	%	%	%	%	%	%	
Xi56	(<i>E</i>)-β-caryophyllène	1421	1415	1583	1,00	0,8	0,5	3,0	1,6±0,69	2,3	0,8	2,4	0,6	Ir, SM
Xi57	γ-élémane	1429	1426	1600	1,00	0,2	-	1,8	0,4±0,51	0,2	0,1	0,4	0,5	Ir, SM
Xi58	nérylyl acétone	1430	1430	1854	1,30	0,1	-	0,3	0,2±0,08	0,1	-	0,9	0,1	Ir, SM
Xi59	β-copaène	1431	1431	1583	1,00	0,5	-	0,2	0,1±0,02	0,2	0,1	0,6	0,1	Ir, SM
Xi60	<i>trans</i> -α-bergamotène	1433	1433	1581	1,00	0,2	-	0,2	0,1±0,04	-	0,1	0,4	-	Ir, SM
Xi61	thujopsène	1434	1436	1620	1,00	0,1	-	0,2	0,1±0,05	-	0,1	0,3	-	Ir, SM
Xi62	α-humulène	1455	1449	1654	1,00	2,1	0,3	14,3	2,7±3,47	1,0	0,5	1,1	4,9	Ir, SM
Xi63	isobutyrate de 8,9-déhydrothymyle	1454	1460	1929	1,55	0,1	-	0,7	0,1±0,14	tr	-	0,1	0,2	Ir, SM
Xi64	isobutyrate de thymyle	1462	1462	1866	1,55	0,1	-	0,7	0,2±0,20	tr	tr	0,1	0,4	Ir, SM
Xi65	9,10-déhydroaromadendrane	1463	1457	1637	1,59	0,3	-	0,5	0,2±0,15	-	0,1	-	0,3	Ir, SM
Xi66	isobutyrate de néryle	1468	1470	1770	1,55	0,8	-	0,6	0,2±0,15	0,2	0,1	0,5	0,7	Ir, SM
Xi67	γ-gurjunène	1472	1471	1660	1,00	0,3	-	0,4	0,3±0,10	-	-	0,2	0,2	Ir, SM
Xi68	γ-muuroène	1474	1473	1682	1,00	0,7	-	0,3	0,2±0,10	-	-	0,3	0,5	Ir, SM
Xi69	tridécan-2-one	1477	1474	1809	1,30	0,2	-	0,1	0,1±0,00	-	-	0,1	0,5	Ir, SM
Xi70	germacrène-D	1480	1476	1693	1,00	2,5	1,3	17,3	8,9±4,16	15,8	4,6	17,0	1,2	Ir, SM
Xi71	β-sélinène	1486	1483	1702	1,00	0,2	0,2	2,8	1,5±0,68	2,3	1,4	3,0	0,5	Ir, SM
Xi72	4-épi-cubébol	1490	1488	1875	1,34	0,7	-	1,6	0,6±0,37	2,0	1,3	1,3	0,8	Ir, SM
Xi73	tridécanal	1493	1489	1798	1,40	0,2	-	1,5	0,4±0,29	0,6	0,3	0,6	-	Ir, SM
Xi74	bicyclogermacrène	1494	1492	1715	1,00	0,4	0,2	5,5	1,5±1,48	4,8	3,2	1,3	1,4	Ir, SM
Xi75	δ-sélinène	1493	1503	1697	1,00	tr	-	0,2	0,2±0,07	-	-	22,4	0,2	Ir, SM, ref
Xi76	α-muuroène	1496	1499	1708	1,00	0,8	0,1	5,2	1,2±1,34	0,4	0,4	-	0,8	Ir, SM
Xi77	cubébol	1514	1512	1922	1,34	0,1	-	3,2	0,6±0,91	-	0,5	0,6	0,3	Ir, SM
Xi78	δ-cadinène	1514	1515	1759	1,00	2,0	-	5,3	1,7±1,54	6,4	3,4	5,9	1,6	Ir, SM
Xi79	6-épi-shybunol	1515	1517	1883	1,34	0,1	-	0,3	0,1±0,06	0,2	-	0,2	0,1	Ir, SM
Xi80	γ-cadinène	1520	1518	1759	1,00	0,3	-	4,8	1,9±1,57	0,6	-	0,3	0,3	Ir, SM
Xi81	cadina-1,4-diène	1523	1526	1706	1,00	0,7	-	0,6	0,2±0,17	0,1	0,5	3,7	0,6	Ir, SM
Xi82	2-méthylbutyrate de 8,9-déhydrothymyle	1548	1547	1998	1,55	0,3	-	0,7	0,3±0,18	0,4	0,4	0,7	-	Ir, SM

Tableau II. 2: Suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Partie aériennes ^f				Organes séparés ^g				identification ^h
						C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr	
						%	%	%	%	%	%	%	%	
Xi83	germacrène-B	1552	1550	1809	1,00	0,2	-	8,2	2,3±2,43	0,1	0,1	0,1	3,8	Ir, SM, ref
Xi84	2-méthylbutyrate de thymyle	1554	1553	1955	1,55	0,2	-	0,4	0,2±0,08	0,2	-	0,3	0,1	Ir, SM
Xi85	(<i>E</i>)-nérolidol	1553	1556	2041	1,34	1,0	-	2,6	0,5±0,64	-	0,1	0,2	0,3	Ir, SM
Xi86	spathulénol	1572	1568	2125	1,34	0,2	-	0,5	0,2±0,13	0,4	0,1	0,2	0,2	Ir, SM
Xi87	germacrèn-D-4-ol	1576	1573	2028	1,34	0,2	0,1	1,7	0,4±0,35	0,6	0,1	0,2	0,1	Ir, SM
Xi88	oxyde de caryophyllène	1578	1578	1960	1,59	1,1	0,1	4,4	0,5±0,89	0,2	0,1	0,3	0,1	Ir, SM
Xi89	copabornéol	1595	1596	2162	1,34	0,3	tr	1,0	0,3±0,33	0,3	0,2	0,4	1,2	Ir, SM
Xi90	époxyde d'humulène II	1602	1596	2034	1,59	1,5	tr	1,7	0,6±0,47	1,0	0,1	0,3	0,1	Ir, SM
Xi91	α -acorénol	1613	1615	2123	1,34	1,3	0,1	4,3	1,0±1,01	0,4	1,1	3,4	1,1	Ir, SM
Xi92	1,10- <i>diépi</i> -cubébol	1615	1616	2031	1,34	1,1	-	0,6	0,3±0,17	0,1	1,3	1,2	0,5	Ir, SM, ref
Xi93	oxyde d'aromadendrène II	1617	1618	2002	1,59	tr	-	0,7	0,2±0,21	0,2	-	0,1	0,1	IR, SM
Xi94	γ -eudesmol	1618	1618	2200	1,34	tr	-	0,7	0,2±0,20	0,3	-	-	-	Ir, SM
Xi95	<i>épi</i> -cubébol	1623	1625	2042	1,34	0,2	0,1	2,4	0,6±0,53	0,5	0,5	0,5	-	Ir, SM
Xi96	τ -cadinol	1633	1630	2175	1,34	0,6	0,1	1,8	0,4±0,37	0,4	0,5	0,5	2,5	Ir, SM
Xi97	τ -muurolol	1633	1635	2162	1,34	0,7	0,1	3,8	0,9±0,80	0,3	0,2	0,1	0,7	Ir, SM
Xi98	oxyde d' α -bisabolol-B	1654	1651	2141	1,59	0,2	tr	0,8	0,2±0,19	0,3	0,9	0,1	0,2	Ir, SM
Xi99	α -cadinol	1643	1645	2231	1,34	0,5	-	1,3	0,3±0,30	0,3	0,2	0,4	5,0	Ir, SM
Xi100	<i>cis</i> -acétate de nérolidyle	1662	1660	2010	1,55	0,3	0,1	0,8	0,2±0,15	0,2	0,5	0,3	0,3	Ir, SM
Xi101	α -bisabolol	1673	1670	2195	1,34	2,4	0,1	18,7	2,8±4,19	0,1	0,2	-	43,0	Ir, SM
Xi102	pentadécane-2-one	1688	1680	2010	1,30	1,2	tr	0,6	0,2±0,13	tr	0,1	-	0,7	Ir, SM
Xi103	(<i>E,E</i>)- α -farnésol	1701	1684	2330	1,34	0,2	-	0,4	0,2±0,09	tr	0,1	0,3	4,3	Ir, SM
Xi104	cyclocolorénone	1743	1744	2354	1,30	0,6	0,1	0,7	0,2±0,12	0,1	0,2	0,1	0,8	Ir, SM
Xi105	6,10,14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1817	2082	1,30	0,3	-	0,5	0,2±0,12	tr	0,1	0,2	0,1	Ir, SM, ref
Xi106	oxyde de manoylé	2007	2003	2352	1,59	0,3	-	0,2	0,1±0,04	-	-	-	-	Ir, SM
Xi107	(<i>E</i>)-phytol	2096	2097	2605	1,34	0,7	0,1	3,7	1,2±0,87	1,5	0,1	0,2	0,4	Ir, SM
Total identifié (%) ⁱ						98,7	92,5	98,4	96,0±1,56	90,4	91,5	94,4	92,4	
Rendement % (m/ms)						-	0,12	0,22	0,2±0,03	0,1	0,12	0,18	0,07	

Tableau II. 2: Suite

	Partie aériennes ^f				Organes séparés ^g			
	C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr
	%	%	%	%	%	%	%	%
Familles de composés								
Composés hydrocarbonés	66,2	46,4	83,7	70,6±11,08	64,2	75,2	73,9	19,5
Composés oxygénés	31,4	14,2	51,5	25,3±10,81	26,2	16,3	20,4	72,9
Monoterpènes hydrocarbonés	50,3	23,7	64,5	44,5±11,68	26,4	56,8	4,4	1,2
Sesquiterpènes hydrocarbonés	15,8	12,2	49,8	25,9±9,14	37,8	18,3	69,5	18,3
Composés non terpéniques hydrocarbonés	0,1	tr	0,7	0,2±0,18	tr	0,1	-	-
Monoterpènes oxygénés	14,7	4,4	31,5	12,2±5,68	16,3	7,3	8,1	9,0
Sesquiterpènes oxygénés	13,3	2,8	32,6	10,8±7,88	7,7	8,1	10,7	61,5
Diterpènes oxygénés	1,0	0,1	3,7	1,2±0,86	1,5	0,1	0,2	0,4
Composés non-terpéniques oxygénés	2,4	0,3	2,0	1,0±0,45	0,7	0,8	1,4	2,1

^a L'ordre d'éluion est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception du composé (Xi92) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir Partie expérimentale section 9

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire

sauf pour les composés présentant les même Ir apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Parties séparées: Fe: Feuilles; Ti: Tiges; Fl: Fleurs; Fr: Fruits;

^h Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse en impact électronique;

Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (Xi83; Xi75; Xi105) (König *et al.*, 2001); (Xi92) (Adams, 2009)

La variabilité chimique de la fraction volatile la plante s'observe également au cours d'un cycle végétatif (**Tableau II.3**). Nous constatons que le taux en composés hydrocarbonés reste sensiblement le même avant floraison ; il augmente légèrement pendant la période de floraison puis ; il diminue faiblement en fructification. A l'inverse, la teneur en composés oxygénés est faible en début de cycle puis, elle augmente au fur et à mesure jusqu'à atteindre un maximum à la fructification. L'augmentation des concentrations en composés oxygénés est directement corrélée à l'apparition des fruits dont la part dans la biomasse totale du végétal devient de plus en plus importante au cours du cycle de vie. Ce phénomène se traduit par des teneurs importantes en α -bisabolol **Xi101** lors de la fructification (**Tableau II 3**).

Tableau II.3 : Concentration (mg/100g) des composés majoritaires et des familles de composés de *X. italicum* au cours du cycle végétatif

No ^a	Composés (mg/100g) ^b	Avant floraison				Pleine floraison		Fructification	
		mars ^c	avril ^c	mai ^c	juin ^c	juillet ^c	août ^c	septembre ^c	octobre ^c
Xi3	sabinène	5,78	4,79	5,55	4,78	9,10	8,76	6,95	5,08
Xi8	limonène	49,27	45,95	45,57	40,01	52,96	74,23	54,43	52,32
Xi21	bornéol	4,97	4,91	4,74	6,04	8,55	8,84	5,56	5,14
Xi62	α -humulène	0,88	0,92	1,03	0,94	2,71	2,68	6,75	3,40
Xi70	germacrène-D	7,29	7,32	8,02	12,38	33,64	33,51	13,63	9,38
Xi76	δ -sélinène	-	-	-	1,41	3,74	4,07	0,34x10 ⁻³	0,30x10 ⁻³
Xi101	α -bisabolol	2,80x10 ⁻³	2,80x10 ⁻³	0,91x10 ⁻³	0,91x10 ⁻³	1,50x10 ⁻³	1,11x10 ⁻³	12,82	9,24
	Rdt % (m/ms)	0,14	0,14	0,13	0,13	0,21	0,22	0,17	0,15
Familles de composés (mg/100g)									
	Composés hydrocarbonés	103	103	95,37	96,49	155,00	161,30	121	107,45
	Composés oxygénés	2,63	2,76	23,69	25,67	39,37	41,69	41,85	36,81
	Monoterpènes hydrocarbonés	86,49	83,49	72,24	64,63	94,21	93,10	76,10	67,87
	Sesquiterpènes hydrocarbonés	15,85	19,11	22,66	31,03	59,93	69,52	43,88	39,34
	Monoterpènes oxygénés	2,13	2,21	1,98	1,99	2,38	2,89	1,87	1,60
	Sesquiterpènes oxygénés	4,98	5,43	3,86	5,38	9,83	12,19	22,39	20,80
	Autres composés ^d	1,68	1,89	1,56	1,43	2,52	1,32	1,87	1,93

^a Ordre d'éluion donné en accord avec le **Tableau II. 2**

^b Composés majoritaires et représentatif de l'huile essentielle des parties aériennes de *X. italicum*

Concentrations en mg/100g de plante sèche pour les détails du calcul cf Partie expérimentale section 9

^c Mois de prélèvement

^d Concentrations totales en diterpènes oxygénés et composés non terpéniques hydrocarbonés et oxygénés

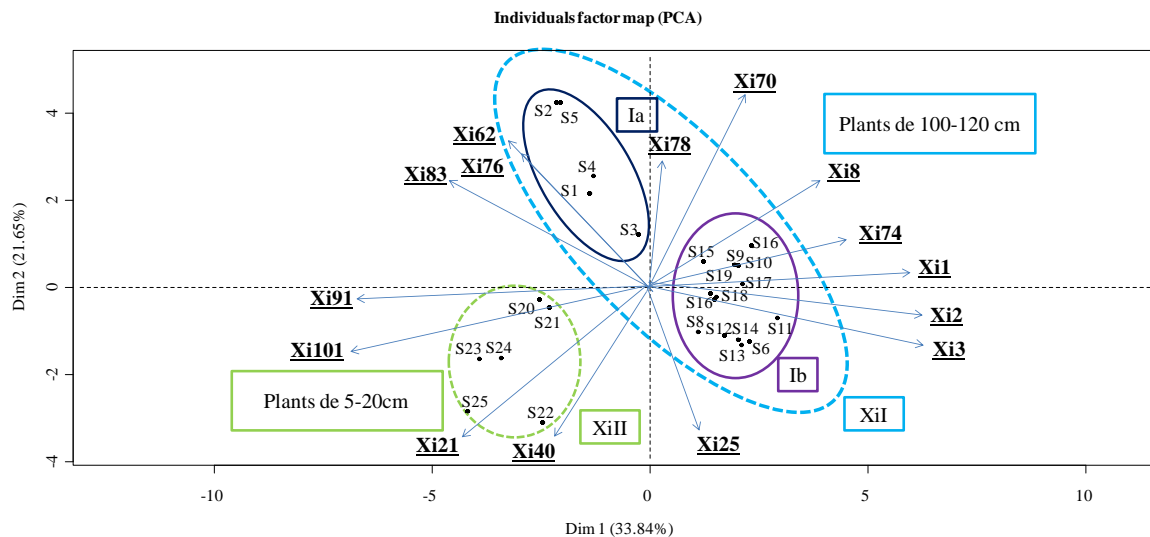
L'étude de la variabilité chimique des huiles essentielles de *X. italicum* obtenues à partir de végétaux récoltés en période de fructification dans 25 localités de Corse a été réalisée à l'aide d'outils statistiques. Le traitement des données a été effectué sur la base des 15 composés considérés comme les plus discriminants : l' α -pinène **Xi1**, le camphène **Xi2**, le sabinène **Xi3**, le limonène **Xi8**, le bornéol **Xi21**, le terpinèn-4-ol **Xi25**, l'acétate de bornyle **Xi40**, le germacrène-D **Xi70**, le bicyclogermacrène **Xi74**, l' α -humulène **Xi62**, le δ -cadinène **Xi78**, l' α -muurolène **Xi76**, le germacrène-B **Xi83**, l' α -acorénol **Xi91** et l' α -bisabolol **Xi101**. Les deux axes de l'Analyse en Composante Principale (**Figure II.2.a**) décrivent respectivement 21,65% et 33,84 % de la variance totale. Nous remarquons que l'axe 1 corrèle positivement avec l' α -pinène **1**, le camphène **Xi2**, le sabinène **Xi3**, le limonène **Xi8**, le

bicyclogermacrène **Xi74** et le germacrène-D **Xi70** et négativement avec l' α -muurolène **Xi76** et le germacrène-B **Xi83**, alors que l'axe F2 corrèle négativement avec les composés oxygénés. Cette distribution a permis de mettre en évidence deux groupes d'échantillons (notés XiI et XiII) dont les compositions chimiques se distinguent clairement :

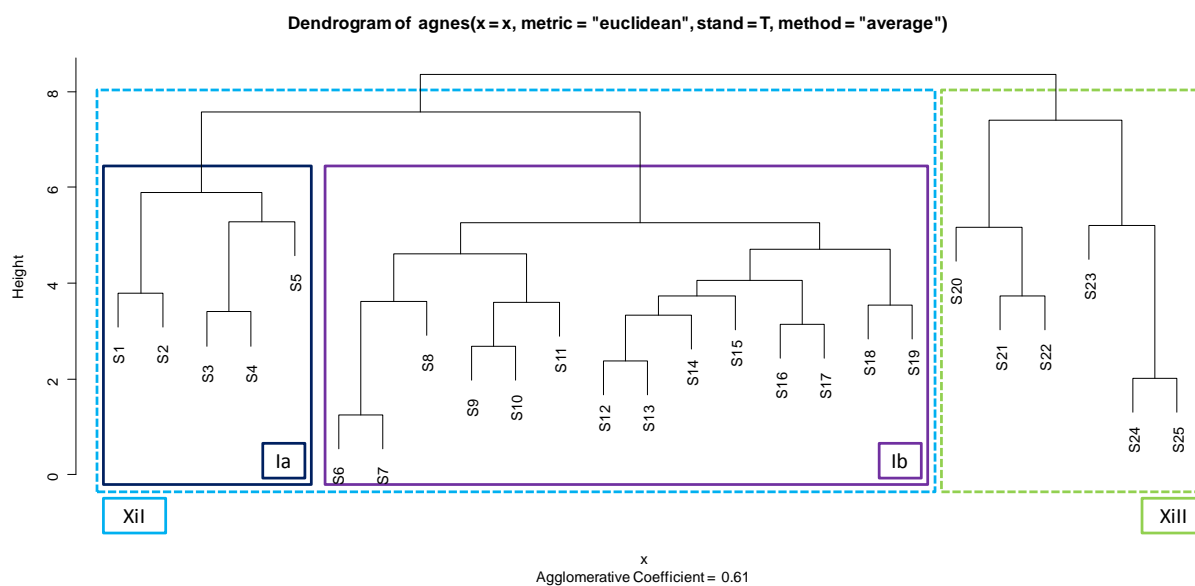
- Le groupe XiI compte 19 échantillons (S1-S19) riches en composés hydrocarbonés (toujours > à 70 %), il est divisé en deux sous-groupes Ia (5 échantillons : S1-S5) et Ib (14 échantillons : S6-S19) discriminés respectivement par leur taux en sesquiterpènes hydrocarbonés (27,8-49,8%) et en monoterpènes hydrocarbonés (45,2-64,5%).
- Le groupe XiII inclut 6 échantillons (S20-S25) caractérisés par un fort taux en composés oxygénés (toujours > à 25%).

La structure générale du dendrogramme obtenu par Classification Hiérarchique Ascendante (**Figure II.2.b**) confirme la distribution observée sur l'ACP.

Cette différenciation chimique des échantillons de *X. italicum* est corrélée avec les caractéristiques morphologiques décrites dans la littérature ([Gamisans & Jeanmonod, 1998](#)) et observées expérimentalement lors de la récolte des plants. Nous remarquons ainsi que le groupe XiI (dominé par les hydrocarbonés) inclut uniquement les huiles essentielles obtenues à partir de pieds de grande taille (100 à 120 cm de hauteur) tandis que le groupe XiII (riche en composés oxygénés) compte tous les échantillons issus de spécimens de petite taille (5 à 20 cm).



a)



b)

Figure II.2 : Analyses statistiques des échantillons d'huile essentielle de *X. italicum*

a) analyse en composantes principales (ACP) ; b) dendrogramme

S1-S25 : lieux de récoltes cf **Annexe 12** ; Composés discriminants : l' α -pinène **Xi1**, le camphène **Xi2**, le sabinène **Xi3**, le limonène **Xi8**, le bornéol **Xi21**, le terpinèn-4-ol **Xi25**, l'acétate de bornyle **Xi40**, le germacrène-D **Xi70**, le bicyclogermacrène **Xi74**, l' α -humulène **Xi62**, le δ -cadinène **Xi78**, l' α -muurolène **Xi76**, le germacrène-B **Xi83**, l' α -acoréol **Xi91** et l' α -bisabolol **Xi101**

II.2.2. Analyse des huiles essentielles de *Xanthium spinosum*

L'analyse de l'huile essentielle collective de *X. spinosum* a permis l'identification de 74 composés représentant 96,2% de la composition chimique du mélange (**Tableau II.4**). Les composés majoritaires sont l'eudesma-4(15),7-dièn-1- β -ol **Xs61** (21,3%), le cadalène **Xs60** (8,7%), le β -élémol **Xs53** (6,3%) et l'époxyde d'humulène II **Xs59** (4,2%). L'huile essentielle est caractérisée par une forte proportion de composés oxygénés (51,9%) et notamment de sesquiterpènes ; ces derniers représentent 41,5 % de la composition totale. Ces observations signalent l'originalité de *X. spinosum* puisque il s'agit de la seule huile essentielle du genre *Xanthium* possédant un taux de sesquiterpènes oxygénés aussi élevé. De plus, à notre connaissance, le composé majoritaire, l'eudesma-4(15),7-dièn-1- β -ol **Xs61** est rapporté pour la première fois dans le genre *Xanthium*.

L'étude des huiles essentielles produites par les différents organes a montré que ce sont les feuilles qui présentent le plus fort rendement : 0,06 % contre 0,04% pour les capitules, 0,02% pour les fruits et 0,01% pour les tiges. L'analyse a permis l'identification de 53, 62, 73 et 46 composés respectivement dans les huiles essentielles de feuilles, tiges, capitules et fruits ; le taux d'identification est toujours supérieur à 90 %. Comme pour *X. italicum*, les huiles essentielles des organes ne diffèrent que d'un point de vue quantitatif ; les feuilles et les fruits sont caractérisées par une forte proportion de composés hydrocarbonés (80,5 et 72,7%, respectivement) avec comme composé majoritaire le germacrène-D **Xs36** (25,6 et 31,9%) alors que les tiges et les fruits sont dominés par des composés oxygénés (70,3 et 86,4%) notamment le β -élémol **Xs53** (12,3% et 7,3%) et l'eudesma-4(15),7-dièn-1- β -ol **Xs61** (10,8 et 45,0%).

Tableau III. 4: Compositions chimiques des huiles essentielles de *Xanthium spinosum*

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr	identification ^h
						%	%	%	%	%	%	%	%	
Xs1	<i>α</i> -pinène	936	931	1022	1,01	0,1	0,1	3,6	1,3±1,31	1,6	-	1,1	-	Ir, SM
Xs2	sabinène	973	966	1120	1,01	0,5	tr	13,9	5,6±5,64	9,1	-	5,3	-	Ir, SM
Xs3	<i>β</i> -pinène	978	971	1110	1,01	0,8	0,1	6,8	2,6±2,39	2,1	-	2,1	-	Ir, SM
Xs4	myrcène	987	982	1157	1,01	0,1	tr	2,2	0,5±0,54	1,2	-	0,4	-	Ir, SM
Xs5	<i>p</i> -cymène	1012	1014	1265	0,93	0,1	tr	0,9	0,5±0,21	1,3	-	0,1	-	Ir, SM
Xs6	limonène	1025	1024	1199	1,01	1,3	tr	1,3	0,5±0,43	1,1	-	0,9	-	Ir, SM
Xs7	<i>γ</i> -terpinène	1051	1049	1240	1,01	0,2	0,1	1,5	0,5±0,43	0,3	-	0,9	-	Ir, SM
Xs8	(<i>E</i>)- <i>β</i> -ocimène	1040	1036	1251	1,01	0,2	0	1,9	0,5±0,48	0,6	-	1,1	-	Ir, SM
Xs9	<i>trans</i> hydrate de sabinène	1053	1053	1450	1,24	0,6	tr	1,3	0,6±0,44	0,3	-	-	-	Ir, SM
Xs10	nonanal	1076	1080	1398	1,40	0,1	0,2	1,8	1,0±0,38	0,6	-	0,3	-	Ir, SM
Xs11	terpinèn-4-ol	1164	1161	1590	1,34	2,6	0,1	3,6	2,2±0,98	0,4	0,2	0,1	0,2	Ir, SM
Xs12	<i>α</i> -terpinéol	1176	1173	1698	1,34	0,1	0,1	1,6	0,4±0,39	0,1	0,1	-	-	Ir, SM
Xs13	décane	1180	1183	1500	1,40	0,6	0,1	0,4	0,2±0,08	0,1	0,1	0,1	-	Ir, SM
Xs14	dodécane	1200	1197	1200	1,00	0,1	0,1	0,5	0,2±0,12	0,1	0,1	0,2	-	Ir, SM
Xs15	thymol	1267	1270	2192	1,34	0,1	0,1	1,3	0,3±0,27	0,2	-	0,1	-	Ir, SM
Xs16	silphin-1-ène	1350	1347	2095	1,00	0,3	tr	0,4	0,2±0,09	1,4	0,1	0,1	-	Ir, SM
Xs17	<i>α</i> -cubébène	1355	1346	1452	1,00	0,3	0,1	0,5	0,2±0,12	0,9	0,1	0,1	-	Ir, SM
Xs18	<i>α</i> -ylangène	1376	1373	1459	1,00	0,7	-	1,2	0,6±0,34	1,0	0,1	0,5	-	Ir, SM
Xs19	daucène	1380	1376	1486	1,00	0,3	0,2	2,3	0,7±0,73	1,2	0,7	0,5	0,3	Ir, SM, ref
Xs20	<i>α</i> -copaène	1379	1381	1483	1,00	1,2	0,1	0,8	0,3±0,17	2,7	0,4	2,5	-	Ir, SM
Xs21	<i>β</i> -bourbonène	1386	1384	1753	1,00	2,3	0,3	2,8	1,2±0,74	0,2	1,3	2,5	0,3	Ir, SM
Xs22	<i>β</i> -élémente	1389	1387	1589	1,00	0,1	tr	1,4	0,4±0,35	0,2	0,1	0,1	0,2	Ir, SM
Xs23	dodécane	1389	1388	1707	1,40	0,1	0,1	0,4	0,2±0,11	0,2	-	0,2	0,1	Ir, SM
Xs24	2,5 diméthoxycymène	1399	1399	1860	1,24	0,3	0,1	0,6	0,3±0,17	0,1	tr	0,1	-	Ir, SM
Xs25	<i>β</i> -isocomène	1411	1408	1571	1,00	0,3	-	1,3	0,3±0,32	1,0	0,1	0,2	-	Ir, SM
Xs26	<i>α</i> -gurjunène	1413	1409	1532	1,00	0,3	-	0,5	0,2±0,12	0,2	0,1	0,2	-	Ir, SM

Tableau II. 4: Suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr	identification ^h
						%	%	%	%	%	%	%	%	
Xs27	<i>β</i> -ylangène	1420	1423	1562	1,00	0,2	0,1	0,5	0,3±0,12	0,5	0,1	0,6	0,1	Ir, SM
Xs28	(<i>E</i>)- <i>β</i> -caryophyllène	1421	1415	1583	1,00	0,3	0,4	1,7	1,2±0,39	3,5	1,0	2,5	0,5	Ir, SM
Xs29	cascarilladiène	1416	1418	1623	1,00	0,2	0,1	0,4	0,2±0,11	1,0	0,1	0,3	0,1	Ir, SM, ref
Xs30	<i>β</i> -copaène	1431	1431	1583	1,00	0,1	tr	0,5	0,3±0,11	0,9	0,1	0,4	0,1	Ir, SM
Xs31	<i>trans-α</i> -bergamotène	1433	1433	1581	1,00	0,5	tr	1,3	0,2±0,28	0,1	0,2	0,3	tr	Ir, SM
Xs32	<i>α</i> -sesquisabinène	1435	1437	1639	1,00	0,2	0	0,5	0,2±0,15	0,2	0,2	0,3	-	Ir, SM
Xs33	<i>α</i> -humulène	1455	1449	1654	1,00	3,2	1,2	4,3	2,5±0,86	2,1	1,1	4,5	0,9	Ir, SM
Xs34	<i>ar</i> -curcumène	1473	1470	1770	1,00	0,2	0,1	1,2	0,3±0,28	1,1	0,2	0,6	0,3	Ir, SM
Xs35	<i>γ</i> -muurolène	1474	1473	1682	1,00	0,7	tr	1,1	0,4±0,31	1,0	0,3	0,3	0,6	Ir, SM
Xs36	germacrène-D	1480	1476	1693	1,00	8,8	5,3	11,2	8,2±1,90	25,6	11,7	31,9	1,2	Ir, SM
Xs37	<i>β</i> -sélinène	1486	1483	1702	1,00	0,7	0,1	2,1	0,9±0,51	1,3	0,6	0,3	0,4	Ir, SM
Xs38	4- <i>épi</i> -cubébol	1490	1488	1875	1,34	0,1	0,1	2,8	0,4±0,53	1,5	0,6	0,3	0,4	Ir, SM
Xs39	tridécanal	1493	1489	1798	1,40	tr	-	0,8	0,4±0,31	1,6	0,3	0,3	0,2	Ir, SM
Xs40	bicyclogermacrène	1494	1492	1715	1,00	0,8	0,1	0,9	0,6±0,27	1,2	0,5	1,7	0,9	Ir, SM
Xs41	valencène	1494	1496	1722	1,00	0,6	0,1	0,8	0,5±0,24	1,1	0,5	0,6	0,2	Ir, SM
Xs42	<i>δ</i> -sélinène	1493	1503	1697	1,00	0,9	0,2	1,9	0,9±0,58	1,1	1,0	0,3	0,8	Ir, SM, ref
Xs43	(<i>E,E</i>)- <i>α</i> -farnésène	1498	1500	1753	1,00	0,2	0,1	0,6	0,3±0,15	1,1	0,1	0,1	0,4	Ir, SM
Xs44	<i>β</i> -bisabolène	1500	1504	1732	1,00	0,5	0,2	1,6	0,9±0,49	2,1	0,3	0,7	0,1	Ir, SM
Xs45	<i>β</i> -curcumène	1503	1506	1735	1,00	0,3	-	0,7	0,4±0,19	0,1	0,9	0,1	0,1	Ir, SM
Xs46	cubébol	1514	1512	1922	1,34	2,9	-	2,4	0,8±0,54	0,4	0,9	0,3	1,1	Ir, SM
Xs47	<i>δ</i> -cadinène	1514	1515	1759	1,00	1,3	0,1	2	0,3±0,44	0,3	2,2	0,6	0,3	Ir, SM
Xs48	<i>β</i> -sesquiphellandrène	1515	1516	1769	1,00	0,2	tr	1,3	0,4±0,33	5,1	2,2	0,2	2,2	Ir, SM
Xs49	<i>cis</i> -calaménène	1517	1518	1816	1,00	0,4	tr	1,3	0,7±0,49	0,5	0,5	1,1	0,5	Ir, SM
Xs50	cadina-1,4-diène	1523	1526	1706	1,00	0,5	0,1	1,9	0,4±0,35	0,9	0,1	0,2	0,2	Ir, SM
Xs51	<i>α</i> -calacorène	1527	1531	1897	1,00	0,3	-	0,5	0,3±0,14	0,3	0,2	0,2	0,1	Ir, SM
Xs52	<i>α</i> -cadinène	1534	1536	1743	1,00	0,1	0,1	1,2	0,4±0,33	0,4	2,3	1,1	1,3	Ir, SM

Tableau II. 4: Suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e									identification ^h	
						C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr		
						%	%	%	%	%	%	%	%		
Xs53	β-élémol	1541	1541	2078	1,34	6,3	3,1	9,3	5,7±1,57	0,9	12,3	3,4	7,1	Ir, SM	
Xs54	β-calacorène	1541	1543	1939	1,00	0,3	0,3	4,6	1,5±1,49	0,3	0,2	0,2	-	Ir, SM	
Xs55	germacrèn-D-4-ol	1576	1573	2028	1,34	2,9	0,3	6,5	2,2±1,73	0,3	1,1	0,3	-	Ir, SM	
Xs56	oxyde de caryophyllène	1578	1578	1960	1,59	3,1	0,2	6,5	2,8±1,97	0,7	1,1	1,7	2,1	Ir, SM	
Xs57	β-copaène-4-α-ol	1592	1595	2035	1,34	1,3	0,2	3,3	0,9±0,63	0,2	4,8	0,7	2,4	Ir, SM	
Xs58	hexadécane	1600	1600	1600	1,00	0,3	-	1,1	0,4±0,34	0,2	0,3	0,1	0,1	Ir, SM	
Xs59	époxyde d'humulène II	1602	1596	2034	1,59	4,2	3,2	9,4	5,5±2,25	0,9	11,8	2,8	8,3	Ir, SM	
Xs60	cadalène	1654	1654	2203	1,00	8,7	3,1	8,1	5,6±1,40	1,9	6,3	3,4	4,7	Ir, SM	
Xs61	eudesma-4(15),7dièn-1-β-ol	1672	1672	2352	1,34	21,3	14,1	26,2	19,7±4,10	3,2	10,8	5,8	45,0	Ir, SM	
Xs62	heptadécane	1700	1700	1700	1,00	2,1	-	2,6	0,5±0,65	0,1	1,2	0,1	0,1	Ir, SM	
Xs63	cyclocolorénone	1743	1744	2354	1,30	3,1	0,6	6,9	3,1±1,79	-	4,2	1,6	2,4	Ir, SM	
Xs64	octadécane	1800	1799	1800	1,00	0,8	0,1	0,3	0,1±0,07	0,1	0,8	0,1	-	Ir, SM	
Xs65	6, 10, 14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1817	2082	1,30	1,1	0,1	2,6	0,8±0,64	0,2	0,6	0,3	3,0	Ir, SM, ref	
Xs66	nonadécane	1900	1900	1900	1,00	0,3	-	0,1	0,1±0,00	0,3	0,4	0,1	0,1	Ir, SM	
Xs67	α-terpinène de géranyle	1942	1942	2218	1,55	0,2	-	0,8	0,4±0,17	0,1	0,2	0,1	0,3	Ir, SM	
Xs68	eicosane	2000	2000	2000	1,00	0,2	-	0,2	0,1±0,04	0,1	0,2	0,1	0,1	Ir, SM	
Xs69	(E)-phytol	2096	2097	2605	1,34	0,9	0,1	1,9	1,0±0,47	-	0,9	4,3	0,2	Ir, SM	
Xs70	éneicosane	2100	2100	2100	1,00	0,3	-	2,7	0,7±0,98	0,3	0,3	0,3	-	Ir, SM	
Xs71	dodécane	2200	2200	2200	1,00	0,2	-	0,2	0,1±0,04	0,1	0,2	0,1	-	Ir, SM	
Xs72	pentacosane	2500	2500	2500	1,00	0,3	-	0,1	0,1±0,00	0,3	0,3	0,1	0,7	Ir, SM	
Xs73	heptacosane	2700	2700	2700	1,00	0,3	-	0,3	0,1±0,07	0,1	0,3	tr	-	Ir, SM	
Xs74	octacosane	2800	2800	2800	1,00	0,1	-	0,5	0,2±0,14	0,1	0,1	tr	-	Ir, SM	
Total identifié (%) ⁱ						96,2	90,4	97,2	92,6±2,13	93,6	93,1	95,1	94,0		
Rendement % (m/ms)						-	0,05	0,08	0,1±0,01	0,06	0,01	0,04	0,02		

Tableau II. 4: Suite

	C	Min	Max	Moy ± σ	Fe	Ti	Fl	Fr
	%	%	%	%	%	%	%	%
Familles de composés								
Composés hydrocarbonés	44,3	31,8	53,7	41,4±6,89	80,5	18,6	72,7	5,7
Composés oxygénés	51,9	37,8	59,9	51,2±6,48	12,0	70,3	22,8	86,4
Monoterpènes hydrocarbonés	3,3	1,2	22,8	6,9±7,33	17,3	-	11,9	-
Sesquiterpènes hydrocarbonés	36,0	23,6	50,4	32,3±5,42	63,5	35,9	59,5	16,2
Composés non terpénique hydrocarbonés	8,9	2,3	13,3	7,3±3,14	1,8	4,2	1,2	1,1
Monoterpènes oxygénés	3,9	1,9	7,1	3,8±1,25	1,1	0,3	0,3	0,2
Sesquiterpènes oxygénés	41,3	27,6	45,8	38,8±5,17	8,2	50,6	17	72,8
Diterpènes oxygénés	0,9	0,1	1,3	0,9±0,46	-	1,1	4,3	0,5
Composés non terpéniques oxygénés	1,9	1,1	5,1	2,5±0,93	2,7	1,0	1,2	3,3

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (Xs19; Xs29) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir Partie expérimentale section 9

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les mêmes Irapolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Parties séparées: Fe: Feuilles; Ti: Tiges; Fl: Fleurs; Fr: Fruits;

^h Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse en impact électronique;

Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (Xs65; Xs42)(König *et al.*, 2001); (Xs19; Xs29)(Adams, 2009)

Au cours d'un cycle végétatif, nous remarquons que les concentrations en composés hydrocarbonés et oxygénés de l'huile essentielle augmentent significativement jusqu'au mois d'Août (période de préfloraison et floraison). En revanche, dès septembre et l'entrée en fructification, nous assistons à une modification du métabolisme secondaire de la plante qui se manifeste par une diminution brutale des teneurs en composés hydrocarbonés alors que celles en sesquiterpènes oxygénés augmentent ; les concentrations en monoterpènes oxygénés restent relativement stables (**Tableau II.5**). Cette tendance se maintient durant toute la phase de fructification jusqu'au mois de décembre. L'évolution des concentrations en constituants majoritaires confirme ces résultats puisque dès l'apparition des fruits la teneur en germacrène-D **Xs36** diminue au profit de celle en eudesma-4(15), 7dièn-1- β -ol **Xs61**. La biosynthèse de ce dernier semble donc être favorisée lors de la transformation des fleurs en fruits ; en effet la voie métabolique conduisant à la modification du squelette germacrane en eudesmane a été précédemment décrite dans la littérature (De Kraker *et al.*, 1998) (**Figure II.3**).

Tableau II. 5: Concentration (mg/100g) des composés majoritaires et des familles de composés de *X. spinosum* au cours du cycle végétatif

No ^a	Composés (mg/100g) ^b	Avant floraison		Pleine floraison			Fructification		
		mai ^c	juin ^c	juillet ^c	août ^c	septembre ^c	octobre ^c	novembre ^c	décembre ^c
Xs2	sabinène	0,12	0,21	3,20	2,80	2,60	1,30	0,53	0,12
Xs3	β -pinène	0,01	0,04	1,32	1,20	1,20	0,32	0,21	0,03
Xs36	germacrène-D	13,30	12,30	14,74	19,71	16,71	9,70	7,23	5,30
Xs53	β -élémol	1,91	2,10	2,53	2,71	2,71	4,30	5,36	7,30
Xs61	eudesma-4(15),7dièn-1- β -ol	7,60	6,30	13,31	17,42	18,70	26,32	32,2	35,60
	Rdt % (m/ms)	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07	0,05	0,04	0,03
Familles de composés (mg/100g)									
	Composés hydrocarbonés	19,01	21,62	24,64	28,30	22,64	16,05	12,10	11,50
	Composés oxygénés	23,61	25,78	29,31	34,32	41,03	42,30	43,72	44,80
	Monoterpènes hydrocarbonés	2,41	2,93	4,88	7,33	4,95	3,10	2,90	2,80
	Sesquiterpènes hydrocarbonés	15,67	17,76	19,32	26,98	17,32	12,79	9,10	8,60
	Monoterpènes oxygénés	2,10	2,30	2,41	2,63	2,44	1,66	1,30	2,30
	Sesquiterpènes oxygénés	20,16	22,87	26,47	31,10	38,40	40,20	41,82	42,30
	Autres composés ^d	2,27	1,77	1,80	1,70	1,72	1,83	1,90	2,40

^a Ordre d'éluion donné en accord avec le **Tableau II. 4**

^b Composés majoritaires et représentatifs de l'huile essentielle de parties aériennes de *X. spinosum*.

Concentrations en mg/100g de plante sèche pour les détails du calcul cf partie expérimentale section 9

^c Mois de prélèvement

^d Concentrations totales en diterpènes oxygénés et composés non terpéniques hydrocarbonés et oxygénés

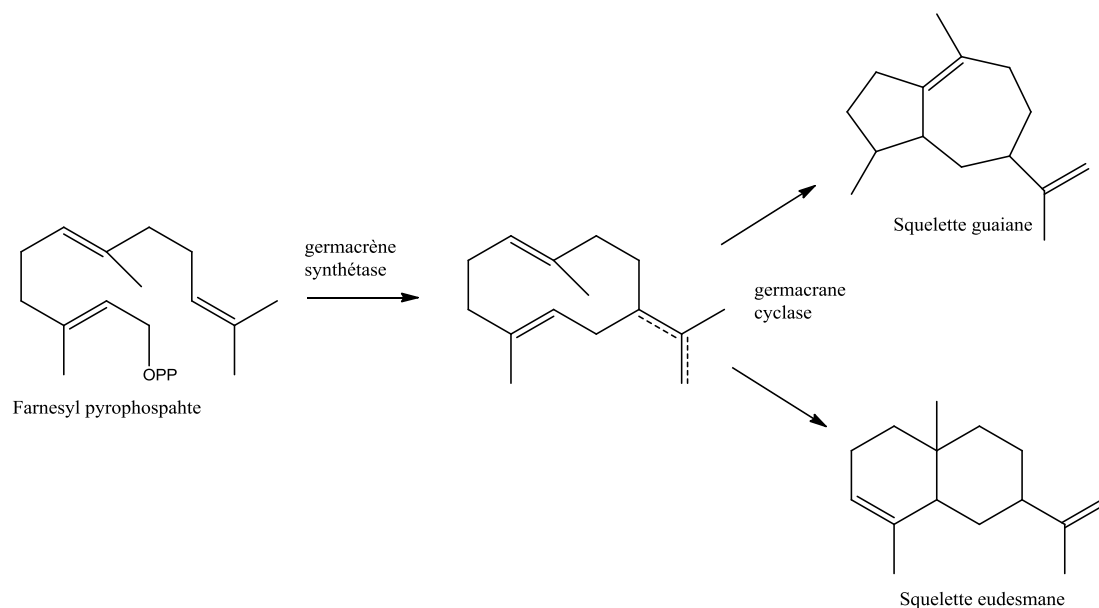


Figure II.3 : Schéma simplifié de la biosynthèse des guaïanes et eudesmanes à partir des germacrènes (De Kraker *et al.*, 1998)

L'étude statistique de la variabilité chimique des 25 échantillons de *X. spinosum* (récoltés en pleine floraison) a été effectuée en considérant les pourcentages normalisés des quatre principales classes de composés : les monoterpènes hydrocarbonés (MH) et oxygénés (MO) ainsi que les sesquiterpènes hydrocarbonés (SH) et oxygénés (SO). L'ACP a permis de mettre en évidence 66,9% et 18,5% de la variance sur les deux axes respectifs de projection (**Figure II.4.a**). Deux groupes d'échantillons notés XsI et XsII ont été observés :

- 15 huiles essentielles composent le groupe XsI ; elles se caractérisent par des pourcentages en composés oxygénés plus importants (48,8-60,4%) que ceux du groupe XsII (34,5-43,0%). Ce groupe peut être divisé en deux sous-groupes : le sous-groupe Ia regroupe les 10 échantillons les plus riches en sesquiterpènes hydrocarbonés (31,5-36,0%) tandis que le sous-groupe Ib réunit les 5 huiles essentielles ayant les concentrations maximales en sesquiterpènes oxygénés (48,3-52,5%).

- 10 échantillons se retrouvent dans le groupe XsII ; ils présentent des taux en composés hydrocarbonés plus élevés (49,9-60,9 %) que ceux du groupe XsI (31,7-42,2 %).

Le dendrogramme confirme cette distribution en 2 groupes distincts (**Figure II.4.b**). Il apparaît que cette répartition basée sur les données chimiques est en relation avec les caractères morphologiques des plants récoltés. Ainsi, les huiles essentielles dominées par les

composés oxygénés (groupe XsI) sont obtenues à partir des spécimens de *X. spinosum* à petites feuilles (20 mm de long sur 5 mm de large) alors que les compositions riches en composés hydrocarbonés (groupe XsII) sont issues des taxons possédant des feuilles plus grandes (30-70 mm de long pour 10-30 mm de large) Ce dernier point confirme l'influence de la quantité de biomasse, représentée par les feuilles, sur la composition chimique de ces huiles essentielles.

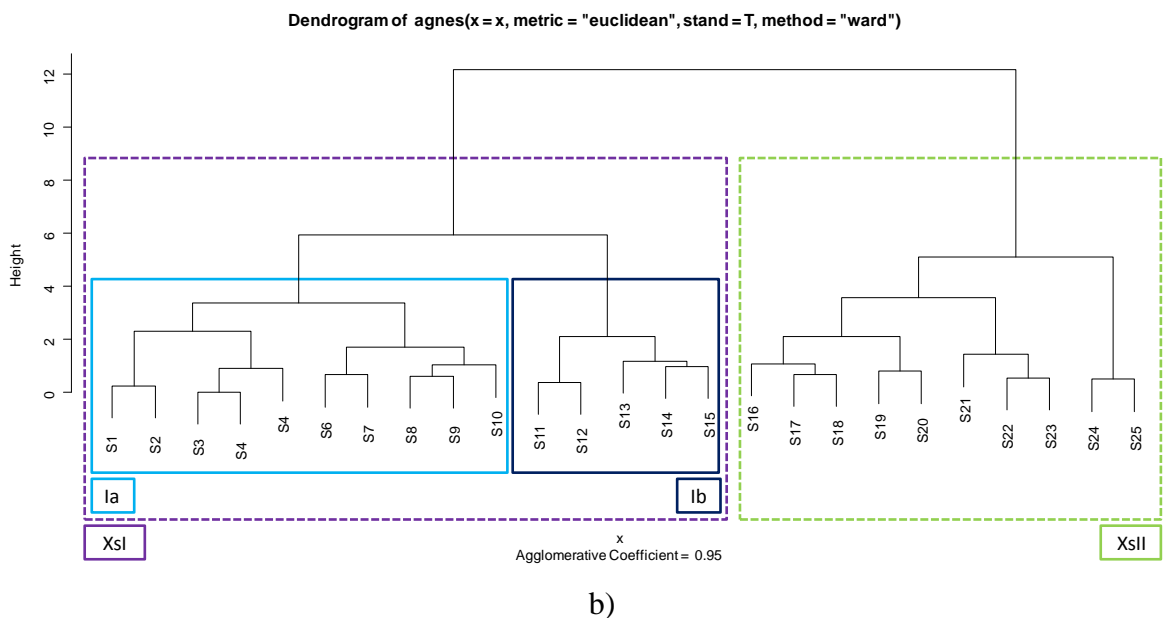
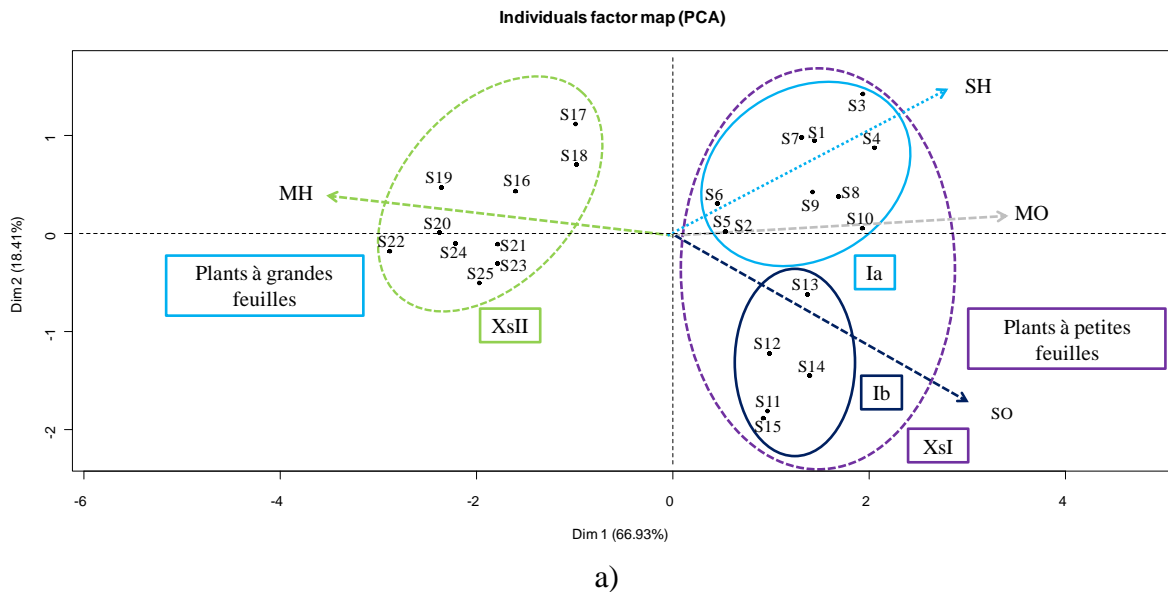


Figure II.4 : Analyse statistique des échantillons d'huile essentielle de *X. spinosum*
a) analyse en composantes principales (ACP) ; b) dendrogramme
S1-S25 : lieux d e récoltes cf **Annexe 12** familles de composés discriminantes : monoterpènes hydrocarbonés (MH) et oxygénés (MO) les sesquiterpènes hydrocarbonés (SH) et oxygénés (SO)

II.3. Conclusion

Considérées comme plantes invasives, *X. italicum* et *X. spinosum* représentent à ce jour un danger pour l'écosystème insulaire. *X. spinosum* préférant les terrains anthropiques, se retrouve plus souvent dans les zones agraires de l'île (Jeanmonod & Gamisans, 2007) où en plus d'occuper de l'espace, elle est facteur de risque pour les animaux occasionnant des blessures et des intoxications en cas d'ingestion de ses fruits (Turgut *et al.*, 2005). Elle constitue ainsi un problème sérieux pour la filière agricole, notamment l'élevage. Par ailleurs, nous remarquons aujourd'hui la présence de *X. italicum* sur la quasi-totalité des plages de Corse. C'est une plante à expansion rapide possédant une grande capacité de dissémination qui menace l'ensemble des biotopes littoraux de l'île. Elle serait à l'origine de la disparition progressive du *X. strumarium* et à terme pourrait devenir inquiétante pour d'autres espèces (Paradis *et al.*, 2008). Elle constitue ainsi une menace écologique sérieuse des écosystèmes fragiles. D'ores et déjà bien implantées dans le paysage insulaire, l'éradication de ces deux espèces apparaît comme difficilement envisageable voire irréalisable. Dans notre cas, nous proposons d'initier une possible voie de valorisation de ces espèces par la production d'huiles essentielles. Sous réserve de l'intérêt des distillateurs, cela permettrait de diversifier la gamme des huiles essentielles commercialisées tout en générant un profit supplémentaire aux industriels locaux.

L'étude des huiles essentielles de *X. italicum* et *X. spinosum* nous a permis d'identifier 145 métabolites volatils dont 59 monoterpènes, 69 sesquiterpènes, 2 diterpènes et 22 composés non terpéniques (Tableau II.2). L'identification de 137 constituants a été réalisée à l'aide de la bibliothèque « Arômes » propre à notre laboratoire et 8 autres ont été identifiés à l'aide des bibliothèques commerciales (König *et al.*, 2001; Adams, 2001) (Tableau II.2 et II.4). Les deux espèces produisent des huiles essentielles possédant des profils chromatographiques très différents puisqu'elles sont caractérisées par des monoterpènes hydrocarbonés pour *X. italicum* et des sesquiterpènes oxygénés pour *X. spinosum*. A notre connaissance nous décrivons pour la première fois les compositions volatiles de ces deux espèces. Si l'huile essentielle de *X. italicum* de Corse présente certaines similitudes avec les huiles essentielles d'autres espèces du genre, celle de *X. spinosum* apparaît comme tout à fait originale dans le genre *Xanthium*.

Nous pouvons remarquer un comportement métabolique similaire entre les deux espèces au cours du cycle végétatif et plus particulièrement au moment de la période de fructification. Il se traduit par une production accrue de sesquiterpènes oxygénés. Ainsi, la concentration de l' α -bisabolol est multipliée par un facteur 1000 entre le début du cycle et la période de fructification pour *X. italicum*. De même, la teneur en sesquiterpènes oxygénés est multipliée par 2 entre le début et la fin du cycle végétatif de *X. spinosum*. Cette tendance est confirmée par la composition des huiles essentielles produites à partir des fruits, qui dans les deux cas est dominée par des sesquiterpènes oxygénés. Cette production apparaît comme un point important pour la dissémination et donc la survie de *X. italicum* et *X. spinosum* car elle intervient au stade crucial de la fructification. Il serait intéressant d'étudier le rôle écologique des constituants oxygénés : mécanismes de défense, apparition et/ou libération des fruits, adaptation aux facteurs climatiques.

En termes de valorisation économique, la présence de sesquiterpènes oxygénés utilisés en tant que fixateurs d'arômes en parfumerie accentue l'attrait de *X. spinosum*, toutefois son rendement en huile essentielle est bien inférieur à celui de *X. italicum* dont la production pourrait être intéressante en période de fructification afin d'obtenir un taux important en composés oxygénés. De plus, il est important de maîtriser l'échantillonnage en fonction de la qualité recherchée puisque notre étude démontre un lien direct entre la composition chimique des huiles essentielles et le polymorphisme des deux espèces.

CHAPITRE III : LES HUILES ESSENTIELLES DES GENRES *SENECIO* et *LIMBARDA*

Le genre *Senecio* est l'un des genres les plus importants en termes d'espèces au sein de la famille des Astéracées. Il compterait plus de 1500 espèces réparties sur l'ensemble du globe. Le terme « *Senecio* » vient de *senex* en latin signifiant littéralement « vieillard », en référence aux aigrettes blanches surmontant les akènes lorsque la plante est en fructification (Jeanmonod *et al.*, 2004). Le genre est décrit comme un genre cosmopolite possédant un grand nombre de taxons distribués sur tout le globe, à titre d'exemple *Senecio vulgaris* est une espèce que l'on retrouve quasiment sur les cinq continents et à toutes les latitudes (Jeanmonod & Gamisans, 2007). Dans la littérature, la taxonomie du genre *Senecio* a fait l'objet de nombreuses discussions (Jeanmonod *et al.*, 2004); initialement, les espèces ont été regroupées en sections définies en fonction de caractères morphologiques (taille des pieds, forme et disposition des fleurs etc..). Plus récemment, la classification des espèces a été revue en utilisant des marqueurs génétiques; malgré ces études la différenciation taxonomique demeure encore aujourd'hui ambiguë (Pelser *et al.*, 2002). *Limbarda crithmoides* est un exemple qui illustre bien ces difficultés taxonomiques et l'évolution de la classification. Il s'agit d'une espèce initialement affiliée au genre *Senecio* du fait des aigrettes blanches à l'extrémité de ses akènes (Scopoli, 1772). Elle a ensuite été intégrée au genre *Inula* d'où elle a finalement été exclue du fait de son caractère arborescent et crassulescent (Jeanmonod & Gamisans, 2004) pour, enfin, être classée dans le genre *Limbarda* dont elle est la seule représentante aujourd'hui.

Comme précisé en introduction, nous avons fait le choix de ne pas restreindre notre champ d'investigation qu'aux deux espèces envahissantes, *S. ineaquidens* et *S. angulatus* mais plutôt d'élargir notre étude à l'ensemble des taxons de *Senecio* poussant à l'état spontané en Corse. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les éléments bibliographiques relatifs à la biologie et la phytochimie des genres *Limbarda* et *Senecio*. Puis, au travers de l'étude des compositions chimiques des huiles essentielles, nous décrirons successivement la procédure mise en œuvre pour : (i) l'identification des constituants absents des bibliothèques de références ; (ii) l'étude de la variabilité chimique intra- et/ou inter-spécifique au sein des deux genres ; (iii) l'analyse chirale et sa contribution à la caractérisation des huiles essentielles.

III.1 Etude Bibliographique

III.1.1 Description botanique et phytochimique de *Limbarda crithmoides*

Limbarda crithmoides, anciennement nommé *Senecio crithmifolius* ou *Inula crithmoides* est une Astéracée halophyte commune des marais et des zones humides du pourtour méditerranéen, de la face Atlantique française, des côtes de l'Europe de l'Ouest, de la Manche et de la Grande Bretagne (Jeanmonod *et al.*, 1998). En Corse, elle est commune sur l'ensemble des étangs et marais de la côte Orientale. C'est une plante vivace, fleurissant de juillet à septembre, donnant des capitules jaunes disposées en corymbe. Elle peut mesurer jusqu'à 1 mètre de haut et possède des feuilles vertes glabres et grasses (Jeanmonod & Gamisans, 2007). D'après Kerguelen (1999) et Jeanmonod *et al.* (1998), il existerait deux sous espèces de *L. crithmoides* : la sous-espèce *crithmoides* retrouvée sur le littoral de l'Ouest Européen et la sous-espèce *mediterranea* présente sur l'ensemble du pourtour méditerranéen. Elles se différencient par le nombre et la taille des capitules (subsp. *crithmoides* : 30-40 capitules avec un diamètre de 30-40 mm et subsp. *mediterranea* : 14-26 capitules avec un diamètre de 22-29 mm). La plante est capable de se développer dans des sols atteignant des niveaux de salinités proches de 30 g/L et sa capacité à capter le sel et d'autres métaux lourds tels que le chrome, le nickel et le cadmium en font un bon candidat pour la dessalaison et la dépollution des sols (Zurayk & Baalbaki, 1996 ; Zurayk *et al.*, 2001). A notre connaissance, il existe peu d'utilisations traditionnelles de la plante, toutefois au Liban elle est consommée comme condiment afin de prévenir du goitre (Zurayk & Baalbaki, 1996).

La première étude concernant les extraits de *L. crithmoides* a été publiée dès 1981 (Mahmoud *et al.*, 1981) puis elle a été suivie de six autres publications jusqu'en 2013 (Metwally & Dawidar, 1985 ; Marco *et al.*, 1993b ; El-Lakany *et al.*, 1996 ; Selim *et al.*, 2003 ; Males *et al.*, 2004 ; Aboul-Ela *et al.*, 2012 ; Belloum *et al.*, 2013). Elles concernent des extraits obtenus à partir des parties aériennes et des racines de *L. crithmoides* originaires d'Egypte (Mahmoud *et al.*, 1981 ; El-Lakany *et al.*, 1996 ; Selim *et al.*, 2003 ; Males *et al.*, 2004 ; Aboul-Ela *et al.*, 2012), d'Espagne (Metwally & Dawidar, 1985 ; Marco *et al.*, 1993) et plus récemment de Tunisie (Belloum *et al.*, 2013).

Plusieurs molécules de la famille des flavonoïdes, (Selim *et al.*, 2003 ; Males *et al.*, 2004) mais aussi des dérivés cafféoylquiniques (Abdoul-Ela *et al.*, 2012) ont été identifiées

dans les extraits alcooliques des parties aériennes et des racines de *L. crithmoides* provenant d’Egypte. Des sucres type xylofuranoside et fructanoside ont également été isolés à partir des extraits éthanoliques de parties aériennes (El-Lakany *et al.*, 2003). Enfin plusieurs auteurs signalent la présence de molécules terpéniques : des monoterpènes dérivés du thymol (Metwally & Dawidar, 1985 ; Marco *et al.*, 1993b), des sesquiterpènes possédant les squelettes carotane et furanoérémophilane (Mahmoud *et al.*, 1981) et des triterpènes à squelettes oléane et ursane (Belloum *et al.*, 2013).

Trois études décrivent la composition chimique des huiles essentielles obtenues à partir des parties aériennes de *L. crithmoides* originaires d’Espagne, de Malte, et de Grèce (Tsoukatou & Roussis, 1999), d’Italie (Giamperi *et al.*, 2010) et de Tunisie (Jallali *et al.*, 2014). Ainsi des compositions chimiques variables ont été révélées en fonction de l’origine géographique des échantillons. Nous observons cependant dans l’ensemble des échantillons, la présence récurrente (systématiquement plus de 10%) de l’ α -pinène, du 12(Z)-abiénole, du *p*-cymène et de l’ α -phellandrène, mais avec des proportions variables en fonction de l’huile essentielle considérée. Le *p*-cymène est d’ailleurs le composé majoritaire dans les huiles essentielles d’Espagne, de Malte, d’Italie et de Tunisie (53,8 ; 26,2 ; 30,1 et 23,1-27,28%, respectivement). Seule l’huile essentielle de Grèce en présente une très faible proportion de l’ordre de la trace. L’ α -phellandrène est après le *p*-cymène, le composé le mieux représenté. Il est le deuxième composé majoritaire pour les huiles essentielles d’Espagne, de Malte, et de Tunisie (26,2%, 18,9% et 8,33-9,0%, respectivement) et il est le seul constituant dont la teneur ne descend jamais en dessous de 2%. La présence du β -phellandrène comme composé majoritaire dans l’huile essentielle de Grèce (30,7%) constitue en soi la plus grande originalité de cet échantillon ; celui-ci se distingue également des autres huiles essentielles par la présence de cumène (14,8%) et de la scopolétine (13,0%), particularité qu’elle partage avec l’huile essentielle d’Italie dans laquelle ces composés représentent respectivement 14,8% et 15,3% de la composition.

L’échantillon espagnol est le seul à ne pas exhiber de particularité marquée. L’huile essentielle de Malte se différencie par son taux de 12(Z)-abiénole (11,5%), le plus élevé de tous les échantillons étudiés, tandis que les huiles essentielles tunisiennes sont les seules à posséder du limonène.

Tableau III.1. Compositions chimiques des huiles essentielles de *L. crithmoides* décrites dans la littérature

Origines géographiques ^a	ES	MA	GR	IT	TU
Références ^b	[A]	[A]	[A]	[B]	[C]
Nombre d'échantillons	1	1	1	1	2
Composés majoritaires^c					
α -pinène	2,2	6,8	4,2	13,1	1,1-6,93
α -phellandrène	26,2	18,9	11,0	2,2	8,33-9,00
<i>p</i> -cymène	53,8	26,2	tr	30,1	23,1-27,28
limonène	-	-	-	-	3,17-24,02
β -phellandrène	-	-	30,7	-	-
cumène	-	-	14,8	18,7	-
oxyde de thymyle et de méthyle	-	-	3,3	4,0	2,66-8,33
oxyde de carvacryle et de méthyle	-	-	0,5	0,5	3,78-18,07
scopolétine	-	-	13,0	15,3	-
α -épi-cadinol	-	5,6	tr	3,5	-
12(Z)-abiéanol	3,5	11,5	1,4	2,2	1,55-3,03
Nb de composés identifiés	20	27	21	22	42
% identification	94,7	80,1	92,5	100,0	94,31-96,03

^aOrigines géographiques des différents échantillons d'huiles essentielles: ES: Espagne;

MA: Malte; TU: Tunisie; GR: Grèce; IT: Italie

^bRéférences: A (Tsoukatou & Roussis, 1999), B (Giamperi *et al.*, 2010), C: (Jallali *et al.*, 2014)

III.1.2 Description botanique et phytochimique du genre *Senecio*

Dix espèces du genre *Senecio* sont répertoriées en Corse (Jeanmonod & Gamisans, 2007) et parmi celles-ci on dénombre deux espèces exogènes considérées comme envahissantes (*S. inaequidens* et *S. angulatus*), d'une part, et huit espèces indigènes dont cinq non endémiques (*S. vulgaris*, *S. lividus*, *S. cineraria*, *S. aquaticus erraticus*, *S. ovatus ssp. alpestris*) et trois endémiques (*S. transiens*, *S. serpentinicola* et *S. rosinae*), d'autre part. *S. serpentinicola* et *S. rosinae* sont des espèces endémiques strictement de Corse alors que *S. transiens* est une espèce endémique du continuum Corso-Sarde. La population de *S. rosinae* est représentée par un faible nombre de plants dont la répartition est très restreinte sur le territoire insulaire. Considérée comme l'une des espèces les plus rares du monde, elle est inscrite sur la liste des espèces végétales dont la récolte est rigoureusement interdite. C'est pour cette raison qu'elle ne sera pas étudiée dans ce mémoire. Nous avons fait le choix de ne pas développer la description botanique de chaque espèce car de nombreux caractères

morphologiques seront précisés dans la suite du chapitre comme supports d'interprétation de la variabilité chimique des huiles essentielles.

Les espèces du genre *Senecio* sont connues pour leur toxicité mais aussi pour leur effets bénéfiques sur la toux, l'eczéma, la bronchite, la cicatrisation des plaies et la facilitation de l'accouchement (Hammond *et al.*, 1998). Des usages traditionnels de *S. vulgaris* en infusion pour calmer les menstruations douloureuses et de *S. cineraria* pour soulager des problèmes ophtalmiques ont été rapportés (Paumes, 2009).

Deux revues (De Vivar *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2011) regroupant plusieurs dizaines de publications décrivent la composition chimique des extraits obtenus à l'aide de solvants organiques. De nombreuses molécules terpéniques ont été identifiées ; nous pouvons notamment citer des sesquiterpènes possédant les squelettes éremophilane, bisabolane, eudesmane, germacrane et caryophyllane (De Vivar *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2011), des diterpènes kauréniques et des triterpènes de type stéroïde. Cependant, les constituants les plus souvent mentionnés dans la littérature sont des alcaloïdes pyrrolizidiniques, des benzofuranes cacaloïdés et des phénylpropanoïdes.

A notre connaissance, 39 études (listées dans le **Tableau III. 2**) traitent des compositions chimiques des huiles essentielles des différentes espèces du genre *Senecio*. 82 échantillons d'huiles essentielles obtenues à partir des différents organes de 48 espèces originaires de 17 pays ont été étudiées dans la littérature (Arancibia *et al.*, 1999; Arancibia *et al.*, 2010; Arrabal *et al.*, 2011; Bagci & Kilic, 2012; Baser & Demirci, 2004; Belaunde *et al.*, 2007; Benites *et al.*, 2011; Bisht *et al.*, 2011; Chalchat *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009; Dambolena *et al.*, 2008; De Feo *et al.*, 2003; El Hawary *et al.*, 2008; El-Shazly *et al.*, 2002; Fernandez-Zuniga *et al.*, 1996; Joshi, 2011; Kahriman *et al.*, 2011; Lawal & Adebola, 2010; Lawal & Oyedeji, 2009; Li *et al.*, 2006; Lograda *et al.*, 2012; Mengi *et al.*, 1995; Mirza & Nik, 2008; Mishra *et al.*, 2010; Mishra *et al.*, 2011; Mohammadhosseini *et al.*, 2010; Murari *et al.*, 2008; Neto *et al.*, 1986/1987; Niemeyer, 2007; Nori-Shargh *et al.*, 2008; Ouchbani *et al.*, 2011; Pérez *et al.*, 1999; Rondon *et al.*, 2006; Thakuri *et al.*, 2008; Üçüncü *et al.*, 2008; Üçüncü *et al.*, 2010; Usta *et al.*, 2009; Van Dooren *et al.*, 1981; Vera *et al.*, 1994, Chibani *et al.*, 2013). Les résultats obtenus dans ces publications ont été compilés dans le **Tableau III.2**. Ainsi, nous pouvons classer les espèces et les échantillons correspondants en cinq groupes en fonction des pourcentages relatifs des principales familles de composés. Au total, 63

échantillons des huiles essentielles de *Senecio* (soit 82 %) sont dominés par des composés hydrocarbonés, 34 échantillons par des monoterpènes (tels que l' α -pinène, le β -pinène, et l' α -phellandrène), 19 par des sesquiterpènes (le germacrène-D et le (*E*)- β -caryophyllène) et 10 par des composés aliphatiques (tels que le nonène, l'undécène, le tridécène et le pentadécène). Les 19 autres échantillons sont riches en monoterpènes oxygénés tels que la β -thujone, l' α -terpinéol et le carvomenthol (3 échantillons) et des sesquiterpènes oxygénés tels que le spathuléol, l'oxyde de caryophyllène, l' α -cadinol, l'anhydroplopénone et le 1,10-époxyfuranoérémophilane (16 échantillons).

Tableau III.2. Synthèse bibliographique des compositions chimiques des huiles essentielles du genre *Senecio*

Espèces ^a	Refs ^b	Parties étudiées ^c	N ^d	GL ^e	Familles de composés ^{f,g}								
					Hc	Oc	Hm	Hs	Oh	Om	Os	Od	Oo
					Huiles essentielles riches en composés hydrocarbonés								Monoterpènes hydrocarbonés
<i>S. argophylloides</i>	(Dambolena <i>et al.</i> , 2008)	Pa	1	RA	96,9	2,9	95,1	0,9	0,9	2,9	-	-	-
<i>S. atacamensis</i>	(Benites <i>et al.</i> , 2011)	Fe	1	CH	89,6	6,4	87,2	2,4	-	0,9	5,5	-	-
		Ti	1	CH	91,9	6,7	88,3	3,6	-	0,7	6,1	-	-
<i>S. brassiliensis</i>	(Neto <i>et al.</i> , 1986)	Pa	1	BR	81,1	8,0	80,0	1,1	-	7,8	0,2	-	-
<i>S. farfarifolius</i>	(Baser & Demerci, 2004)	Pa	1	TR	69,2	25,7	60,6	7,9	0,7	19,6	5,4	-	0,7
<i>S. filaginoides var lobalatus</i>	(Arancibia <i>et al.</i> , 1999)	Pa	1	RA	mc	np	mc	np	np	np	np	np	np
<i>S. gallicus</i>	(Mohammadhosseini <i>et al.</i> , 2010)	Pa	1	IR	92,9	3,3	63,8	29,1	-	0,3	1,7	-	1,3
<i>S. glaucus subsp coronopifolius</i>	(De Pooter <i>et al.</i> , 1986)	Pa	1	ET	64,8	25,2	54,0	9,9	0,9	1,2	21,3	0,0	2,7
<i>S. graveolens</i>	(Pérez <i>et al.</i> , 1999)	Pa	1	RA	mc	np	mc	np	np	np	np	np	np
<i>S. leucostachys</i>	(Mirza & Nik, 2008)	Pa	1	IR	88,2	10,4	50,6	37,6	-	4,1	2,4	-	3,9
<i>S. longipenicillatus</i>	(Rondon <i>et al.</i> , 2006)	Pa	1	VE	94,2	-	57,3	36,0	0,9	-	-	-	-
<i>S. mutersii</i>	(Arancibia <i>et al.</i> , 1999)	Pa	1	RA	82,2	9,3	82,2	-	-	8,9	4,1	-	-
		Pa	2	PE	83,4-86,1	10-10,1	77,3-79,9	3,5-8,8	-	2,8-5,5	1,8-2,6	0,1	2,7-4,5
<i>S. nutans</i>	(De Feo <i>et al.</i> , 2003)	Pa	2	PE	80,1-92,7	1,6-13,8	78,5-87,3	1,4-4,6	0,2-0,8	1,6-8,3	0-2,1	-	0-3,4
		Pa	1	BR	79,1	6,6	78,1	1,0	-	6,4	0,2	-	-
<i>S. pohlii</i>	(Neto <i>et al.</i> , 1986)	Fe	2		69,3-99,5	24,8-0	36,6-91	8,5-32,7	-	0-11,4	0-13,4	-	-
		Ti	2	SA	71,6-85,3	14,4-23,6	71,6-85,3	-	-	0-9,3	14,3-14,4	-	-
<i>S. polyanthemoides</i>	(Lawal <i>et al.</i> , 2009)	Fl	2		92-94,6	0,1-4,5	92-92,6	0-2,3	-	0,1-4,4	0-0,1	-	-
		Pa	3	SA	96,8-98	tr-1,5	90,5-95,7	1,1-7,3	-	tr-1,5	0-0,2	-	-
<i>S. pterophorus</i>	(Lawal <i>et al.</i> , 2010)	Pa	3	SA	96,8-98	tr-1,5	90,5-95,7	1,1-7,3	-	tr-1,5	0-0,2	-	-
<i>S. scandens</i>	[Chen <i>et al.</i> , 2009]	Fl	1	PRC	68,7	30,4	42,4	22,6	3,6	1,6	7,9	-	21,0

Tableau III.2. Suite

Espèces ^a	Refs ^b	Parties étudiées ^c	N ^d	GL ^e	Familles de composés ^{f,g}								
					Hc	Oc	Hm	Hs	Oh	Om	Os	Od	Oo
										Huiles essentielle riches en composés hydrocarbonés			
										Monoterpènes hydrocarbonés			
<i>S. squalidus</i>	[Chalchat <i>et al.</i> , 2004]	Pa	1	SRB	84,8	9,3	73,5	11,3	-	1,3	6,8	0,2	-
<i>S. subpanduratus</i>	[Arancibia <i>et al.</i> , 1999]	Pa	1	RA	72,6	20,3	72,6	-	-	16,2	4,1	-	-
<i>S. subulatus var erectus</i>	[Dambolena <i>et al.</i> , 2008]	Pa	1	RA	97,2	0,3	97,0	tr	0,2	0,3	-	-	-
<i>S. subulatus var salsus</i>	[Dambolena <i>et al.</i> , 2008]	Pa	1	RA	90,5	5,0	89,2	1,2	0,1	5,0	-	-	-
<i>S. tephrosioides</i>	[Fernandez-Zuniga <i>et al.</i> , 1996]	Pa	1	PE	38,4	24,1	33,3	5,1	-	13,4	10,7	-	12,3
<i>S. vernalis</i>	[Usta <i>et al.</i> , 2009]	Pa	1	TR	72,2	18,3	53,3	18,5	0,4	13,4	3,8	0,1	2,8
<i>S. viridis</i>	[Bagci and Kilic, 2012]	Pa	1	TR	65,3	26,2	36,1	26,3	2,9	9,6	13,2	-	3,4
<i>S. viridis</i>	[Dambolena <i>et al.</i> , 2008]	Pa	1	RA	94,2	0,6	93,2	0,5	0,5	0,6	-	-	-
<i>S. zoellniri</i>	[Niemeyer, 2007]	Pa	1	CH	92,5	4,3	91,9	0,6	-	4,3	-	-	-
										Sesquiterpènes hydrocarbonés			
<i>S. ambavilla</i>	[Vera <i>et al.</i> , 1994]	Pa	1	F _r	88,1	5,9	21,3	66,5	0,3	2,6	2,4	1,0	2,5
<i>S. crassifolius</i> subsp <i>crassifolius</i>	[Murari <i>et al.</i> , 2008]	Fe	1	BR	92,9	5,9	-	92,9	-	-	5,9	-	-
		Ti	1		88,9	8,4	-	88,9	-	-	8,4	-	-
<i>S. jacobea</i>	[Van Dooren <i>et al.</i> , 1981]	Pa	1	NL	mc	np	np	mc	np	np	np	np	np
<i>S. nemorensis</i>	[Üçüncü <i>et al.</i> , 2010]	Fl	1	TR	83,0	3,8	0,6	81,8	0,8	0,1	2,4	0,2	1,1
<i>S. othonnae</i>	[Üçüncü <i>et al.</i> , 2010]	Fl	1	TR	48,7	34,4	2,2	34,6	11,9	0,5	30,8	0,1	3,0
		Fe	1		59,5	28,5	4,0	43,4	12,1	14,5	10,3	-	3,7
<i>S. pandurifolius</i>	[Kahriman et al]	Ti	1	TR	67,6	21,4	-	52,3	15,3	-	13,6	-	7,8
		Fl	1		61,5	28,6	1,3	42,4	17,8	13,5	12,2	-	2,9
<i>S. perralderianus</i>	[Lograda <i>et al.</i> , 2012]	Pa	1	AL	67,5	25,2	18,2	48,9	3,4	1,4	17,8	0,4	5,6
<i>S. platyphyllus</i> var. <i>platyphyllus</i>	[Usta <i>et al.</i> , 2009]	Fl	1	TR	79,8	12,4	1,2	76,1	3,7	0,5	9,6	0,3	2,0
<i>S. racemosus</i>	[Üçüncü <i>et al.</i> , 2010]	Fl	1	TR	88,9	8,8	0,5	73,2	15,2	0,2	6,2	-	2,4

Tableau III.2. Suite

Espèces ^a	Refs ^b	Parties étudiées ^c	N ^d	GL ^e	Familles de composés ^{f,g}								
					Hc	Oc	Hm	Hs	Oh	Om	Os	Od	Oo
Sesquiterpènes hydrocarbonés													
<i>S. rufinervis</i>	(Mishra <i>et al.</i> , 2010)	Fe	1	IND	74,5	2,7	16,3	59,2	-	-	2,7	-	-
	(Mishra <i>et al.</i> , 2011)	Fe	1	IND	67,8	2,7	20,8	47,0	-	-	2,7	-	-
		Ra	1		70,0	2,2	-	70,0	-	2,2	-	-	-
	(Takuri <i>et al.</i> , 2008)	Fe	1	IND	69,3	23,2	6,4	62,9	-	0,7	22,5	-	-
<i>S. trapezuntinus</i>		Ra	1		79,7	9,4	1,8	77,9	-	0,4	9,0	-	-
	(Üçüncü <i>et al.</i> , 2008)	Fe	1	TR	68,6	23,1	3,5	58,8	6,3	0,2	19,5	0,2	3,2
<i>S. vulgaris</i>		Ti	1		57,4	28,8	1,5	55,3	0,6	-	24,6	1,5	2,7
	(Van Dooren <i>et al.</i> , 1981)	Fl			63,6	9,9	7,5	56,1	-	-	9,9	-	-
		Pa	1	NL	mc	np	np	mc	np	np	np	np	np
Autres composés hydrocarbonés													
<i>S. coinnyi</i>	(Arrabal <i>et al.</i> , 2011)	Pa	9	ES	29,3-68,7	0,9-2,3	1,1	4,1-15,3	25,2-52,3	0,0	0	0	0,9-2,3
<i>S. congestus</i>	(Van Dooren <i>et al.</i> , 1981)	Pa	1	NL	mc	np	np	np	mc	np	np	np	np
<i>S. giganteus</i>	(Chibani <i>et al.</i> , 2013)	Pa	1	AL	58,9	23,9	19,4	1	38,5	1,0	3,2	0	19,7
Huiles essentielles riches en composés oxygénés													
Monoterpènes oxygénés													
<i>S. chrysanthemoides</i>	(Mengi <i>et al.</i> , 1995)	Pa	1	IR	8,3	87,29	5,19	3,11	-	86,4	0,45	-	-
<i>S. dianthus</i>	(Li <i>et al.</i> , 2006)	Fl	1	PRC	14,01	75,69	3,79	10,22	-	47,31	2,32	-	26,06
<i>S. leucanthemifolius</i>	(Ouchbani <i>et al.</i> , 2011)	Pa	1	MA	16,4	83,6	-	16,4	-	70,8	4,1	-	8,7
Sesquiterpènes oxygénés													
<i>S. aegyptius var discoideus</i>		Fe	1		29,6	66,8	5,6	1,7	22,3	0,5	66,3	-	-
		Ti	1	ET	49,5	47,9	27,7	2,1	19,7	1,5	46,4	-	-
	(El-Shazly <i>et al.</i> , 2002)	Fl	1		39,9	56,3	18,7	3,9	17,3	0,8	55,3	-	0,2
		Ra	1		27,2	69,0	-	27,2	-	-	69,0	-	-

Tableau III.2. Suite

Espèces ^a	Refs ^b	Parties étudiées ^c	N ^d	GL ^e	Familles de composés ^{f,g}								
					Hc	Oc	Hm	Hs	Oh	Om	Os	Od	Oo
					Sesquiterpènes Oxygénés								
<i>S. adenotrichius</i>	(Niemeyer, 2007)	Pa	1	CH	19,2	72,1	12,8	6,4	-	-	72,1	-	-
<i>S. belgaumensis</i>	(Joshi, 2011)	Fl	1	IND	41,1	50,4	16,4	24,70	-	5,4	25	-	20
<i>S. crassifolius</i> subsp <i>crassifolius</i>	(Murari <i>et al.</i> , 2008)	Fl	1	BR	14,37	84,53	-	14,37	-	-	84,53	-	-
<i>S. fuchsii</i>	(Van Dooren <i>et al.</i> , 1981)	Pa	1	NL	np	mc	np	np	np	np	mc	np	np
		Pa	1		17,5	79,0	2,2	15,3	tr	1.5	77,1	-	0,4
<i>S. royelanus</i>	(Bisht <i>et al.</i> , 2011)	Fe	1	IND	14,0	81,5	2,7	11,0	0.3	1.5	79,1	-	0,9
		Fl	1		43,3	53,8	34,8	8,3	0.2	1.6	50,9	-	1,3
		Ti	1		30,6	64,3	10,7	19,4	0.5	2.5	60.6	-	1,2
<i>S. rowleyanus</i>	(El-Hawary <i>et al.</i> , 2008)	Pa	1	ET	54,44	45,51	26,44	28,0	-	-	45,51	-	-
<i>S. vernalis</i>	(Nori-Shargh <i>et al.</i> , 2008)	Pa	1	IR	25,1	73,8	20,8	4,3	-	21,5	52,3	-	-

^a Espèces de *Senecio* rapportées dans la littérature

^b Références

^c Parties étudiées : Pa: parties aériennes; Fl: capitules ; Fe: feuilles; Ti: tiges; Ra: racines

^d Nombre d'échantillons étudiés

^e Lieux d'origine: AL: Algérie; BR: Brésil; ET: Egypte; F: France (r: Reunion); IND: Inde; IR: Iran; NL: Pays Bas; PE: Pérou; PRC: Chine; MA: Maroc; RA: Argentine; CH: Chili; SA: Afrique du Sud; ES: Espagne; SRB: Serbie; TR: Turquie; VE: Venezuela;

^f Famille de composés : Hc: Composés hydrocarbonés; Oc: Composés oxygénés; Hm: Monoterpènes hydrocarbonés; Hs: Sesquiterpènes hydrocarbonés

Oh: Autres composés hydrocarbonés; Om: Monoterpènes oxygénés; Os: Sesquiterpènes oxygénés; Od: Diterpènes oxygénés;

Oo: Autres composés oxygénés

^g mc: composés majoritaires dont la proportion n'est pas précisée; np: valeurs non précisées

III.2. ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES

III.2.1 Identification des composés absents des bibliothèques de références

Les méthodes analytiques utilisées lors de nos investigations étant essentiellement des méthodes comparatives, il est nécessaire de disposer de bibliothèques de références riches et adaptées au domaine d'investigation pour être performant en termes d'identification. Ainsi malgré une bibliothèque conçue au laboratoire « Arômes » riche de plus de 1000 composés et des bibliothèques commerciales possédant jusqu'à plusieurs milliers de molécules de référence, nous avons été confrontés à des difficultés pour l'identification de plusieurs constituants dont certains étaient majoritaires dans les huiles essentielles des plantes des genres *Senecio* et *Limbarda*. En effet, l'identification de six composés : - deux molécules présentes dans les huiles de *L. crithmoides* notées **L25** (16,3 %) et **L38** (16,2 %) ; - une molécule repérée dans les huiles essentielles de *S. inaequidens* notée **Se242** (6,8 %) et ; - trois molécules issues des huiles essentielles de *S. transiens* notées **Se227** (50,5 %), **Se230** (17,3 %) et **Se232** (25,2 %), a nécessité la mise en œuvre d'analyses complémentaires intégrant des chromatographies préparatives et la RMN mono et bidimensionnelle. Respectant la séquence analytique décrite dans le chapitre I, les travaux présentés dans cette partie du mémoire ont été réalisés à partir d'huiles essentielles « collectives » de chaque espèce obtenues par le cumul des huiles essentielles individuelles produites à partir des différentes stations de récolte. Les huiles essentielles « collectives » ont été analysées par CPG-DIF et CPG/SM.

L'élucidation structurale des composés **Se242** et **Se227** repérés respectivement dans les huiles essentielles de *S. inaequidens* et *S. transiens* et celle des composés **L25** et **L38** présents dans les huiles essentielles de *L. crithmoides* a été réalisé à partir des composés isolés quasiment purs dans des fractions oxygénées obtenues par chromatographies sur colonne successives des trois huiles essentielles correspondantes (voir partie expérimentale section fractionnement des huiles essentielles). L'identification de la cacalohastine **Se242**, de la 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone **Se227**, du 3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** et du 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38** a été réalisée par comparaison de leurs données de RMN du carbone-13 avec celles décrites dans la littérature. Les structures et les valeurs des déplacements chimiques de ces quatre molécules sont présentées respectivement dans la **Figure III.1** et le **Tableau III.3**.

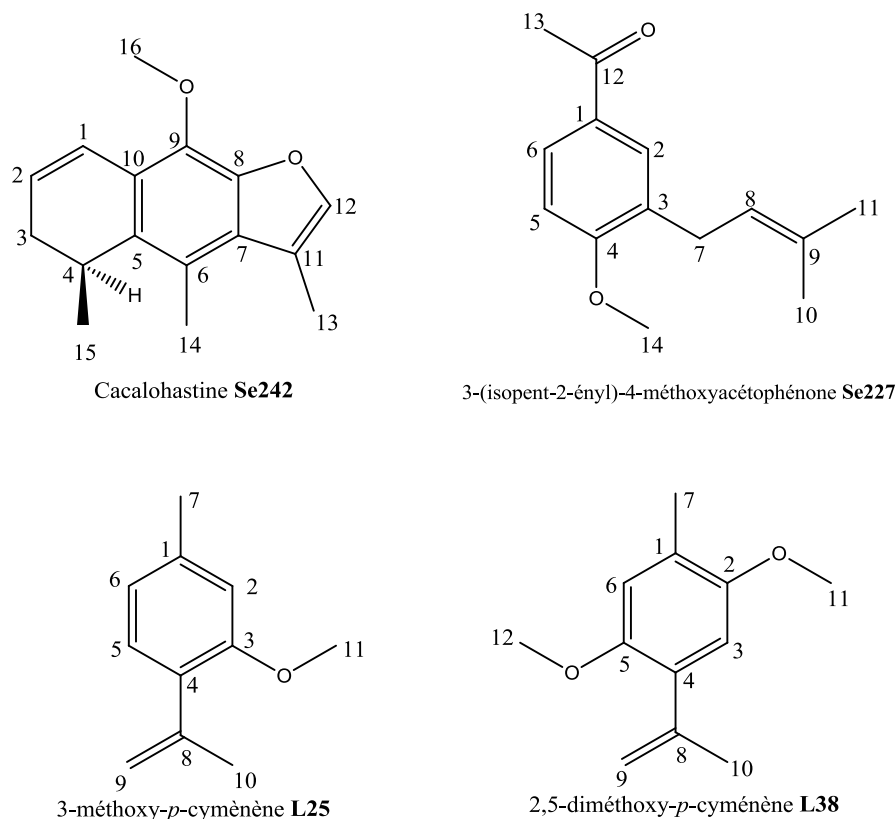


Figure III.1 : Molécules identifiées dans les huiles essentielles de *Limbarda crithmoides* (**L25** et **L38**), *Senecio inaequidens* (**Se243**) et *Senecio transiens* (**Se227**) numérotations en accord avec celles reportées dans la littérature (**Se242** : Miyazawa et al., 2010 ; **Se227** : Morales et al., 1996 ; **L25** et **38** Serra, 2011)

Tableau III. 3: Déplacements chimiques expérimentaux ($\delta(C)$) et issus de la littérature ($\delta(C)$ ref) des molécules absentes de nos bibliothèques

N°	Se242			Se227			L38			L25		
	$\delta(C)$	$\delta(C)$ ref ^[a]	Δ ppm	$\delta(C)$	$\delta(C)$ ref ^[b]	Δ ppm	$\delta(C)$	$\delta(C)$ ref ^[c]	Δ ppm	$\delta(C)$	$\delta(C)$ ref ^[d]	Δ ppm
1	121,37	121,30	0,07	161,29	161,30	0,01	126,20	126,20	0,00	129,84	129,90	0,06
2	124,60	124,60	0,00	129,66	129,70	0,04	151,53	151,50	0,03	129,15	129,10	0,05
3	30,75	30,70	0,05	129,95	129,90	0,05	112,01	112,00	0,01	156,48	156,50	0,02
4	27,83	27,80	0,03	130,21	130,20	0,01	130,56	130,60	0,04	138,36	138,40	0,04
5	134,12	134,10	0,02	109,40	109,40	0,00	150,24	150,20	0,04	111,16	111,10	0,06
6	122,07	122,10	0,03	128,55	128,50	0,05	114,61	114,60	0,01	121,04	121,10	0,06
7	128,30	128,30	0,00	28,47	28,50	0,03	16,19	16,20	0,01	21,48	21,50	0,02
8	145,85	145,80	0,05	121,66	121,70	0,04	144,39	144,40	0,01	144,16	114,10	0,06
9	138,93	138,90	0,03	133,14	133,10	0,04	114,83	114,80	0,03	114,77	114,80	0,03
10	121,02	121,00	0,02	25,83	25,80	0,03	23,30	23,30	0,00	23,30	23,30	0,00
11	116,87	116,90	0,03	17,80	17,80	0,00	56,36	56,40	0,04	55,39	55,40	0,01
12	141,58	141,60	0,02	197,20	197,20	0,00	56,63	56,60	0,03			
13	11,30	11,30	0,00	26,36	26,36	0,00						
14	13,65	13,60	0,05	55,55	55,60	0,05						
15	19,29	19,30	0,01									
16	61,02	61,00	0,02									

Se242: cacalohastine; **Se227:** 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone; **L38:** 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène; **L25:** 3-méthoxy-*p*-cyménène

Références: [a] (Miyazawa et al., 2010); [b] (Morales et al., 1996); [c,d] (Serra, 2011)

La cacalohastine **Se242** et la 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone **Se227**, ont été respectivement signalées dans l'huile de *Cacalia hastata* et dans les extraits de *Senecio phyllolleptus* (Miyazawa *et al.*, 2010, Morales *et al.*, 1996), tandis que les deux dérivés du *p*-cyménène (**L25** et **L38**) ont été décrits comme intermédiaires de synthèse (Serra, 2011) et rapportés dans l'huile essentielle des racines d'*Arnica montana* (Weremczuk-Jezyna *et al.*, 2006). A notre connaissance, nous décrivons pour la première fois la présence de la cacalohastine **Se242** et la 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone **Se227** en tant que constituants des huiles essentielles d'espèces du genre *Senecio*. De la même manière, nous décrivons pour la première fois, la présence du 3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** et du 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38** dans l'huile essentielle de *Limbarda crithmoides*.

La comparaison des données spectrales des composés notés **Se230** et **Se232** avec celles décrites dans la littérature ne nous ayant pas permis d'obtenir un résultat satisfaisant, nous avons été contraint de mettre en œuvre la séquence purification-analyse structurale afin de les identifier. Les séparations successives sur colonne de silice ont permis de purifier chacun de ces deux composés dans deux fractions notées FO₁₀ (**Se230** : 94%) et FO₁₂ (**Se232** : 97%) (voir partie expérimentale section fractionnement des huiles essentielles). Le gradient d'éluion hexane / diisopropyloxyde (90/10 et 95/5 %) utilisé pour isoler les deux molécules nous indique qu'elles ont des polarités voisines et relativement importante.

L'enregistrement des spectres infrarouge des deux fractions (**Annexe 4 et 5**), nous renseigne sur les groupements fonctionnels portés par les deux constituants. Ainsi, la présence d'une bande à 1737 cm⁻¹ relative à une vibration ν C=O dans les spectres des deux molécules nous oriente vers des groupements fonctionnels esters. Cette hypothèse est confirmée par l'observation de deux séries de bandes caractéristiques d'une ν C-O d'esters aliphatiques à 1235 et 1030 cm⁻¹ pour **Se230** et à 1232 et 1032 cm⁻¹ pour **Se232**. L'observation d'une bande à 3425 cm⁻¹, vibration relative à une ν OH libre, nous conduit à supposer la présence d'une fonction alcool pour la molécule **Se230** alors que l'absence de cette même bande dans le spectre de la molécule **Se232**, nous oriente plutôt vers une fonction oxyde. Enfin, les bandes observées au voisinage de 1650 cm⁻¹ relatives à des vibrations de type ν C=C, confortés par des ν CH (sp²) à 2926 et 2932 cm⁻¹ nous font conclure à la présence de groupements éthyléniques.

L'analyse CPG/SM en impact électronique (IE) des deux fractions FO10 et FO12 a permis l'observation des ions moléculaires des deux composés : m/z 296 pour **Se230** et m/z 278 pour **Se232**, soit une différence de masse de 18 uma. Les spectres de RMN du C-13 présentent 17 signaux pour chaque molécule et la séquence DEPT a permis de déterminer les deux formules brutes : $C_{17}H_{28}O_4$ pour la molécule **Se230** et $C_{17}H_{26}O_3$ pour **Se232**. Ces premiers résultats nous oriente vers la structure de deux sesquiterpènes oxygénés substitués par une fonction ester.

La comparaison des valeurs des déplacements chimiques de RMN du carbone-13 dans les deux séries de raies observées respectivement dans les spectres des fractions FO10 et FO12, nous indique la présence de deux molécules ayant des structures voisines. En effet, les deux signaux observés à δ_C 170,74 et 170,20 ppm respectivement dans les spectres de **Se230** et de **Se232** confirment la présence de deux groupes fonctionnels esters. L'observation dans les deux spectres du carbone-13 de quatre raies de résonance avec des valeurs de déplacements chimiques δ_C comprises entre 119,20 et 139,09 ppm et la présence dans les deux spectres du proton de signaux δ_H entre 5,01 et 5,55 ppm, confirment l'existence de deux systèmes éthyléniques dans chaque molécule. Enfin, la présence dans le spectre de RMN du carbone-13 de **Se230** de signaux de trois méthynes à δ_C 78,87 ; 76,95 et 76,81 et de signaux de trois méthynes légèrement blindés à δ_C 71,78 ; 74,12 et 75,43 ppm dans celui de **Se232**, est caractéristique de carbones situés en α d'atomes d'oxygène hybridés sp^3 . L'examen des valeurs de déplacements chimiques des deux séries de méthyles permet d'affiner la nature des groupements fonctionnels engagés dans les deux structures :

- les valeurs déblindées observées pour les déplacements chimiques des carbones méthynes de **Se230** associées à la présence de deux signaux δ_H à 2,61 et 4,23 ppm (intégrant 1 hydrogène) nous fait supposer la présence de deux groupes fonctionnels d'alcools secondaires. Le troisième signal à plus de 70 ppm, indique que la chaîne carbonée de **Se230** est substituée par un groupement acétoxy.
- le blindage des carbones méthynes pour **Se232** et l'absence des signaux indiquant des protons libres, nous oriente vers un groupe fonctionnel de type oxyde cyclique. De plus comme pour **Se230**, le troisième signal à plus de 70 ppm indique que la chaîne carbonée de **Se232** est substituée par un groupement acétoxy.

Par ailleurs, le calcul du nombre d'insaturations nous indique 4 et 5 centres pour **Se230** et **Se232**, respectivement. Ainsi, en plus du système oléfinique et du groupement carboxylate, nous pouvons suggérer que les deux molécules disposent chacune d'un cycle insaturé et que **Se232** possède un cycle supplémentaire par rapport à **Se230**. L'élucidation structurale de **Se230** et **Se232** (Tableau III.4) a été réalisée à la suite d'une série d'analyses par RMN bidimensionnelle (HSQC, HMBC, COSY et ROESY).

Dans le cas de la molécule **Se230**, la matrice COSY a permis l'élucidation d'un système de spin allant du C₄ au C₁₀, et mettant en relation les protons des carbones C₇ et C₁₄ (Figure III.2B). La position du groupement acétoxy sur le C₈ a été établie à l'aide des connexions proton-carbone révélées sur la matrice HMBC dans laquelle (i) le proton porté par le C₈ à δ_C 76,95 ppm est clairement corrélé au carbone du groupe carboxylate résonnant à δ_C 170,74 ppm et (ii) les trois protons du groupe méthyle C₁₇ résonnant à δ_C 21,03 ppm sont corrélés respectivement avec le C₁₆ à δ_C 170,74 ppm et le C₈ à δ_C 76,95 ppm.

La position des deux fonctions alcool ont été déduites des corrélations proton-proton et proton-carbone. Le positionnement de la première fonction alcool en C₁ a été suggéré par l'observation des corrélations entre le proton du C₁ et celui du C₆ et du C₂ sur la matrice COSY. La seconde fonction alcool a été positionnée en C₉ en raison de corrélations entre le proton du C₉ et les carbones C₁₀, C₁₁ et C₁₃ (matrice HMBC), d'une part, et avec les protons des carbones C₈ et C₁₀, d'autre part (matrice COSY).

L'attribution des systèmes éthyléniques a nécessité une attention toute particulière puisque l'intensité double du méthyne résonnant à δ_C 123,16 ppm dans **Se230** nous a indiqué que cette valeur de déplacement chimique pouvait être attribué à deux carbones vraisemblablement engagés dans les deux systèmes éthyléniques. En effet, l'étude des corrélations des matrices HMBC et COSY, nous a permis d'attribuer au signal à δ_C 123,16 ppm les carbones C₂ et C₁₀. Le premier système éthylénique a été établi à partir de la corrélation entre les protons du groupe méthyle C₁₅ (δ_H 1,59 ppm) avec le C₂ et le C₃ (δ_C 136,99 ppm) assurant ainsi la connexion des carbones C₂-C₃ avec le C₁₅. Le deuxième système éthylénique a été résolu à partir de la corrélation du H₁₀ (δ_H 5,01 ppm) avec les groupes méthyle C₁₂-C₁₃ (δ_C 26,53 - δ_C 18,91 ppm) dont les protons respectifs sont corrélés avec le C₁₁ (δ_C 138,29 ppm), nous permettant d'affirmer la présence d'un groupement isobutylène à partir des connexions du carbone C₁₀ avec le C₁₁ et celles du C₁₁ avec les

carbones C₁₂ et C₁₃, deux groupes méthyles. Le blindage du carbone C₁₃ en regard du carbone C₁₂ ($\Delta\delta$ 8,62 ppm) s'explique par l'effet δ -stérique du carbone C₉, cet effet confirme la proximité C₉-C₁₃ et la connexion du C₉ au système constitué par les carbones C₁₀-C₁₃. Ainsi, nous avons établi sans ambiguïté la structure planaire de la molécule **Se230**, il s'agit d'un sesquiterpène présentant un squelette bisabolane substitué par deux groupements hydroxyle et un groupement acétoxy à savoir le 8-acétoxybisabolène 1,9-diol.

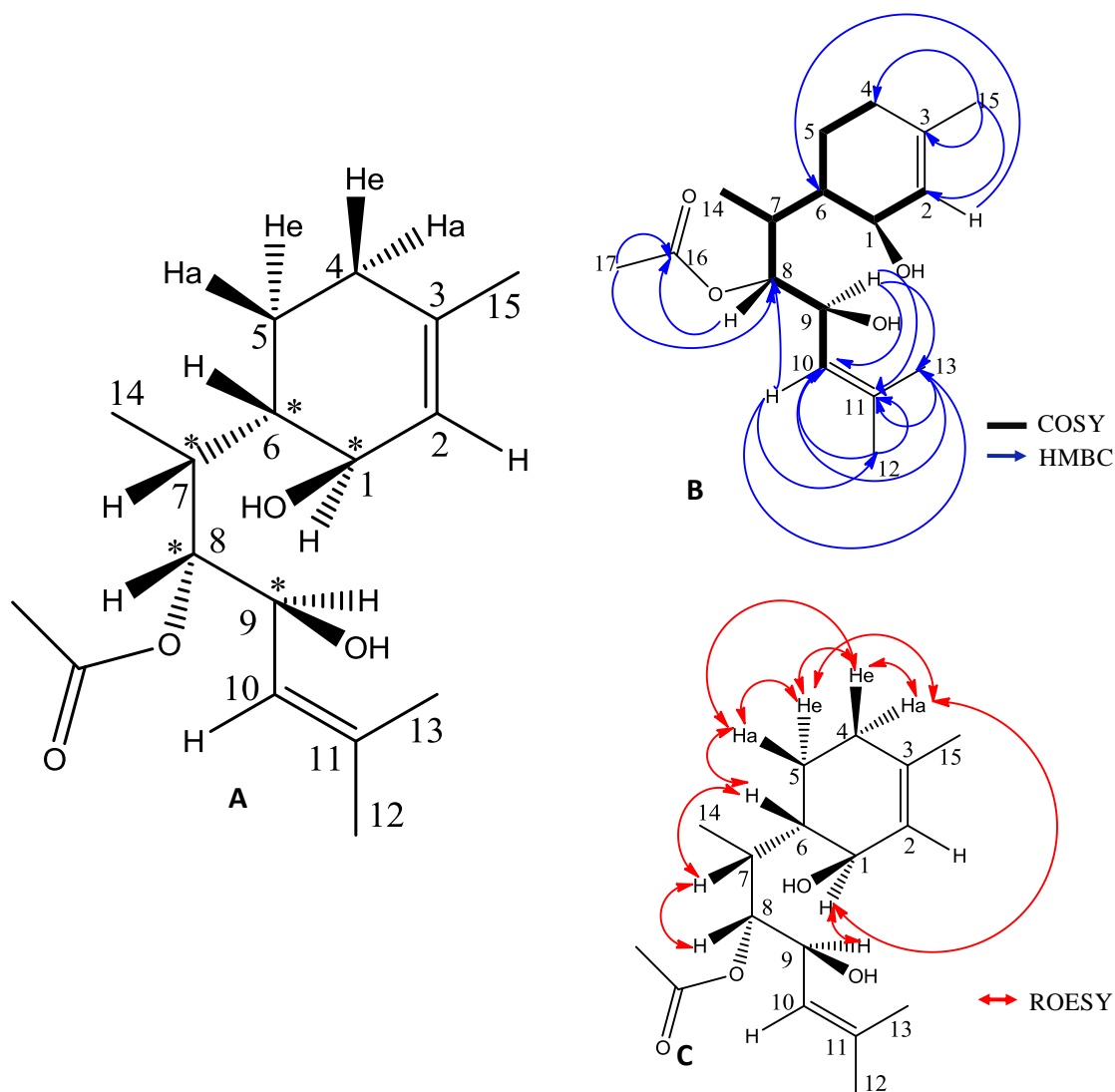


Figure III.2 : Structure (A) et principales corrélations HMBC, COSY (B) et ROESY (C) du (1S, 6S, 7R, 8R, 9S)-8-acétoxybisabolène 1,9-diol (**Se230**)

Les configurations relatives des carbones C1, C6, C7, C8 et C9 ont été établies grâce à un ensemble de corrélations observées dans la matrice ROESY entre les protons spatialement proches (**Table III. 3**) et (**Figure III. 2c**). En effet, l'agencement spatial des carbones

asymétriques a été déduit à l'aide des corrélations observées entre les protons H_1 et H_9 , d'une part, et celles observées entre les protons H_8 , H_7 et H_6 , d'autre part. De même manière, l'anticoplanarité des protons H_1 et H_6 ainsi que celle des protons H_8 et H_9 est suggérée par l'absence de corrélations entre ces protons. Les orientations des protons H_{4a} et H_{5a} ont été déterminées par les corrélations avec les protons H_1 et H_6 , respectivement. Par ailleurs, l'anticoplanarité des protons H_{4a} et H_{5a} est confirmée par l'absence de corrélation spatiale entre eux. Enfin, les positions équatoriales des protons H_{4e} et H_{5e} découlent des corrélations avec les protons H_{4a} et H_{5a} (**Figure III. 2C**). Les corrélations spatiales proton-proton nous permettent d'attribuer les configurations relatives $1S$, $6S$, $7R$, $8R$, $9S$ pour les cinq stéréocentres de la molécule **S230**.

La structure de la molécule **Se232** a été établie par analogie avec la molécule **Se230**. L'étude des corrélations HMBC et COSY a permis de retrouver un système de spin analogue à celui de **Se230**, connectant sans ambiguïté les carbones C_4 à C_{10} ainsi les carbones C_2 à C_6 et C_7 et C_{14} et confirmant la position du groupement acétoxy sur C_8 (**Figure III.3**). L'attribution des deux systèmes éthyléniques s'est faite de manière plus aisée grâce à une meilleure résolution des signaux des deux méthynes (C_2 et C_{10}). Ainsi, sur la base des corrélations HMBC nous avons confirmé les connexions entre les protons et les carbones C_9 - C_{13} , C_1 - C_3 et C_{15} . L'hypothèse d'une structure d'oxyde cyclique a été confortée par l'observation de corrélations proton-carbone à longue distance dans la matrice HMBC entre les protons du C_9 et les carbones C_1 et C_6 , corrélations non observées pour **Se230**, qui suggèrent une cyclisation intramoléculaire avec élimination d'une molécule d'eau (différence de masse de 18 uma) pour obtenir **Se232** : 8-acétoxy 3,7-diméthyl 9-(2-méthylpropènyl) 10-oxabicyclo [4.4.0] déc-2-ène soit l'oxyde d'acétoxybisabolène (**Figure III.3**).

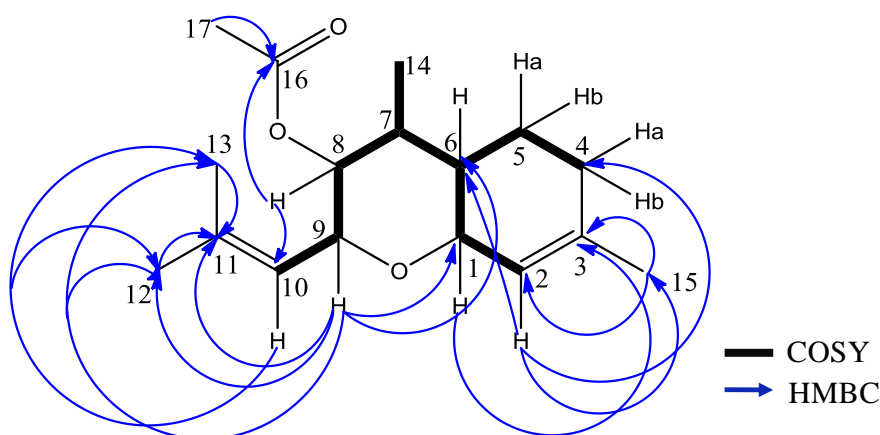


Figure III.3 : Structure et principales corrélations HMBC et COSY de l'oxyde d'acétoxybisabolène (**Se232**)

Tableau III.4: Données RMN relatives au 8-acétoxybisabolèn-1,9-diol et à l'oxyde d'acétoxybisabolène

N°	8-acétoxybisabolèn-1,9-diol								oxyde d'acétoxybisabolène								
	RMN ¹³ C		RMN ¹ H			RMN 2D			RMN ¹³ C		RMN ¹ H			RMN 2D			
	δ	DEPT	δ	M	J(Hz)	HMBC	COSY	ROESY	δ	DEPT	δ	M	J(Hz)	HMBC	COSY		
1	78,87	CH	3,61	Brs	-	-	6; 2;	9; 2; 5a	71,78	CH	3,94-4,01	Brd	9,3	2;3	2; 6		
2	123,16	CH	5,31	Brs	-	4;7;15	15; 4a; 1	15; 1;	123,68	CH	5,32	Brs	-	15;4;6	1; 15; 4a		
3	136,99	C	-	-	-	-	-	-	136,56	C	-	-	-	-	-		
4	30,65	CH ₂	a	1,90-1,92	Brd	4,1	2;15; 3	5e; 4e; 2; 5a	1; 5e ;4e	30,66	CH ₂	a	1,97	Brd	4,1	3; 15	4e;5e;
			e	1,20	m	-	2; 6;	4a; 5a	5a; 4a; 4e			b	2,03-2,07	m	-	6	5e; 4a; 5a
5	23,98	CH ₂	a	1,84-1,85	Brdt	3,9; 1,2	5; 3; 4	4e; 5e	6; 14; 4e; 5e	23,43	CH ₂	a	1,12-1,23	ddd	12,9; 10; 5,7	4; 6; 1	5a; 4e;4a; 6
			e	1,10	m	-	6; 1; 14;	5a;4a	5a; 4e; 4a			b	1,88	Brdt	3,9; 1,2	4; 6; 4; 3; 1	5e; 7; 4e
6	44,19	CH	1,15	m	-	7; 1; 4	5; 1; 7	14; 7; 5a	39,42	CH	1,78	Brdm	-	14; 1; 5; 7	7; 1; 5a; 5e		
7	40,51	CH	1,45	m	-	8; 6	9; 7; 14	14; 8; 6;	33,26	CH	1,55	dd	10,0; 12,14	6; 5; 14; 1; 8; 9	6; 7; 8		
8	76,95	CH	4,47	dd	10,2; 9,4	14; 7; 10; 9; 16	9; 7	14; 7; 10; 6;	75,43	CH	4,7	Brs	-	14; 6; 7; 10; 9; 16; 7	7; 9		
9	76,81	CH	4,02	dd	9,5; 8,9	7; 8; 10; 11	8; 10	13; 12; 1	74,12	CH	4,6	Brd	4,3	7; 1; 8; 10; 12; 13; 11; 6;	8; 10		
10	123,16	CH	5,01-5,05	dm	8,9; 1,5	12; 13; 9	9	12; 13; 8	119,2	CH	5,55	qd	1,73; 5,2	9; 12; 13	12; 13		
11	138,29	C	-	-	-	-	-	-	139,09	C	-	-	-	-	-		
12	26,53	CH ₃	1,64	Brdm	-	10; 9; 11; 13	-	8; 10; 9	26,13	CH ₃	1,73-1,76	Brd	4,3	13; 9; 10; 11	-		
13	18,91	CH ₃	1,64	Brdm	-	10; 9; 11; 12	-	8; 10; 9	18,47	CH ₃	1,73-1,76	Brd	4,3	12; 9; 10; 11	-		
14	14,37	CH ₃	0,82-0,86	d	6,5	6; 7; 8	7	7; 5a; 6; 8; 4e	14,23	CH ₃	0,91-0,93	d	7,0	6; 7; 8;	7		
15	23,24	CH ₃	1,59	Brd	5,2	2; 3; 4	-	2; 4a	22,92	CH ₃	1,65	s	-	4; 2; 3	-		
16	170,74	C	-	-	-	-	-	-	170,02	C	-	-	-	-	-		
17	21,03	CH ₃		1,92	s	-	1; 8	-	-	21,23	CH ₃		2,12	s	-	16	-
			OH	2,36	s	-	-	-	-								
			OH	4,23	s	-	-	-	-								

Br: (broad) pic étendu; m: multiplet; a: axial; e: équatorial

Selon toute probabilité, nous décrivons pour la première fois les structures et les données spectrales de ces deux molécules. Le 8-acétoxybisabolène 1,9-diol **Se230** et l'oxyde d'acétoxybisabolène **Se232**, sont deux composés nouveaux, cependant, bien que moins fréquents que les dérivés eudesmanes, erémophilane ou benzofurane, la présence de dérivés du bisabolène ne semble pas rare au sein du genre *Senecio* (Yang *et al.*, 2011).

III.2.2 Variabilité chimique des huiles essentielles de *Limbarda crithmoides*²

L'analyse CPG-DIF et CPG/SM de l'huile essentielle « collective » de *Limbarda crithmoides* a permis l'identification de 65 composés représentant 97,0 % du mélange (**Tableau III.5**) ; nous dénombrons 37 monoterpènes (89,2 %), 20 sesquiterpènes (4,7 %), 3 diterpènes (2,4 %) et 5 constituants non terpéniques (0,7 %). Parmi eux, 58 constituants ont été identifiés par comparaison avec les standards (spectre de masse et indices de rétention) de la bibliothèque « Arômes » et cinq autres composés ont été proposés par les bibliothèques commerciales (König *et al.*, 2001; Adams, 2009). Enfin, la structure des deux molécules **L25** et **L38** a été élucidée par RMN (cf. partie III.2.1).

Les composés majoritaires (> 3 %) de l'huile essentielle sont le *p*-cymène **L8** (28,3 %), le 3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** (16,3 %), le 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38** (16,2 %), l'oxyde de thymyle et de méthyle **L21** (6,8 %), l' α -pinène **L1** (4,2 %) et l' α -phellandrène **L6** (3,7 %). Au total, ce sont 44 composés apparaissant en gras dans le **Tableau III.4** qui sont décrits pour la première fois en tant que constituants de l'huile essentielle de *L. crithmoides*.

Les deux dérivés du *p*-cyménène constituent la principale originalité de l'huile essentielle de *L. crithmoides* de Corse par rapport à celles d'autres origines géographiques. La présence majoritaire du *p*-cymène **L8** (28,3%) et la teneur en α -phellandrène **L6** (3,7%) rapprochent l'huile essentielle de Corse des échantillons d'origines maltaise, espagnole et tunisienne tandis qu'elles l'éloignent de l'huile essentielle de Grèce. La teneur en oxyde de thymyle et de méthyle **L21** (6,8%), l'absence de cumène et la présence de limonène (0,2%) en font une proche voisine des huiles essentielles des parties aériennes de Tunisie.

² S. Andreani, M. C. Decian, J. Paolini., J. Costa, A. Muselli, 2013. *Chemistry and biodiversity*. 10. 2061.

Table III. 5. Composition des huiles essentielles de *Limbarda crithmoides* de Corse

No ^a	Composés ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Rf ^f	Parties aériennes (S1-S25) ^h			identification ⁱ	
						C ^g	Min	Max		Moy±σ
L1	<i>α</i> -pinène	936	932	1022	1,01	4,2	0,2	13,4	7,3±4,93	Ir,SM
L2	camphène	950	944	1064	1,01	0,2	0,1	3,7	1,0±1,09	Ir,SM
L3	sabinène	973	965	1118	1,01	0,3	0,1	0,4	0,2±0,09	Ir,SM
L4	<i>β</i> -pinène	978	971	1108	1,01	0,9	0,1	0,9	0,2±0,08	Ir,SM
L5	myrcène	987	981	1156	1,01	1,1	0,1	1,1	0,1±0,06	Ir,SM
L6	<i>α</i> -phellandrène	1002	1001	1161	1,01	3,7	0,9	11,9	6,3±3,52	Ir,SM
L7	<i>α</i>-terpinène	1013	1010	1178	1,01	0,3	-	0,9	0,2±0,33	Ir,SM
L8	<i>p</i> -cymène	1023	1015	1264	1,01	28,3	15,1	34,6	23,5±7,43	Ir,SM
L9	limonène	1025	1022	1195	1,01	0,2	0,2	0,8	0,4±0,20	Ir,SM
L10	(<i>E</i>)-<i>β</i>-ocimène	1041	1040	1250	1,01	0,3	0,1	0,4	0,2±0,10	Ir,SM
L11	<i>p</i>-cyménène	1075	1076	1453	1,01	0,1	0,1	0,7	0,3±0,21	Ir,SM
L12	terpinolène	1082	1078	1275	1,01	0,3	0,1	0,3	0,2±0,08	Ir,SM
L13	nonanal	1083	1083	1394	1,40	0,1	-	0,3	0,1±0,08	Ir,SM
L14	(<i>E</i>)-4,8-diméthylnona-1,3,7-triène	1103	1103	1345	1,00	0,1	0,1	0,5	0,2±0,11	Ir,SM, Ref
L15	<i>p</i>-mentha-1,3,8-triène	1123	1119	1433	1,01	0,1	-	0,2	0,1±0,04	Ir,SM
L16	<i>trans-p</i>-mentha-2,8-diène	1125	1123	1523	1,01	0,3	-	0,3	0,1±0,07	Ir,SM
L17	<i>p</i> -cymèn-8-ol	1161	1161	1836	1,34	0,3	0,1	0,3	0,1±0,04	Ir,SM
L18	<i>α</i>-terpinéol	1175	1174	1700	1,34	0,1	tr	0,2	0,1±0,02	Ir,SM
L19	8,9-dihydrothymol	1190	1190	1523	1,34	0,3	0,1	0,5	0,3±0,11	Ir,SM
L20	<i>trans</i>-pipéritol	1193	1193	1601	1,34	0,2	-	0,5	0,2±0,13	Ir,SM
L21	oxyde de thymyle et de méthyle	1215	1219	1581	1,24	6,8	1,3	14,9	8,3±4,22	Ir,SM
L22	carvotanacétone	1220	1220	1634	1,31	0,3	-	0,3	0,1±0,09	Ir,SM
L23	acétate de 2- nonényle	1220	1222	1462	1,55	0,1	-	0,1	0,0±0,03	Ir,SM
L24	pipéritone	1228	1226	1735	1,31	0,1	-	0,1	0,0±0,03	Ir,SM
L25	3-méthoxy-<i>p</i>-cyménène	-	1232	1663	1,24	16,3	11,8	28,5	22,1±4,56	Ir,SM, RMN

Table III. 5. suite

No ^a	Composés ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Rf ^f	C ^g	Parties aériennes (S1-S25) ^h			identification ⁱ
							Min	Max	Moy±σ	
L26	thymol	1267	1265	2192	1,34	0,3	tr	0,3	0,2±0,07	Ir,SM
L27	acétate de bornyle	1270	1269	1575	1,55	0,3	0,1	1,3	0,4±0,31	Ir,SM
L28	acétate de lavandulyle	1275	1274	1601	1,55	0,1	0,1	0,5	0,2±0,10	Ir,SM
L29	carvacrol	1278	1275	2225	1,34	0,3	-	0,4	0,1±0,10	Ir,SM
L30	(E,E)-2,4-décadiène	1290	1292	1831	1,4	0,1	-	0,2	0,1±0,07	Ir,SM
L31	silphin-1-ène	1350	1348	1474	1,00	0,1	0,1	0,3	0,1±0,04	Ir,SM
L32	(E)-β-damascénone	1360	1362	1792	1,31	0,2	0,1	0,3	0,1±0,04	Ir,SM
L33	modephène	1383	1378	1522	1,00	0,4	0,16	1,1	0,4±0,23	Ir,SM
L34	α-isocomène	1389	1386	1545	1,00	0,6	0,1	0,6	0,1±0,09	Ir,SM
L35	β-isocomène	1411	1404	1580	1,00	0,2	-	0,3	0,2±0,10	Ir,SM
L36	2,5-diméthoxycymène	1399	1401	1850	1,24	1,2	0,5	5,2	2,1±1,25	Ir,SM
L37	(E)-β-caryophyllène	1421	1416	1596	1,00	0,5	0,1	0,5	0,1±0,02	Ir,SM
L38	2,5-diméthoxy-p-cyménène	-	1420	1942	1,24	16,2	5,9	16,4	10,5±3,53	Ir,SM, RMN
L39	géranyl acétone	1430	1428	1851	1,31	0,2	0,1	0,3	0,2±0,07	Ir,SM
L40	α-humulène	1455	1448	1670	1,00	0,1	0,1	0,2	0,1±0,02	Ir,SM
L41	isobutyrate de 8,9-déhydrothymyle	1458	1458	1922	1,55	0,1	0,1	0,1	0,1±0,00	Ir,SM
L42	γ-muuroène	1474	1470	1942	1,00	0,1	0,1	0,2	0,2±0,05	Ir,SM
L43	germacrène-D	1479	1475	1708	1,00	0,2	0,1	0,3	0,2±0,08	Ir,SM
L44	tridécan-2-one	1480	1477	1815	1,31	0,3	-	0,3	0,1±0,07	Ir,SM
L45	β-sélinène	1486	1480	1712	1,00	0,1	-	0,1	0,1±0,05	Ir,SM
L46	bicyclogermacrène	1494	1492	1710	1,00	0,3	0,1	0,7	0,2±0,25	Ir,SM
L47	α-muuroène	1496	1496	1720	1,00	0,1	-	0,1	0,1±0,05	Ir,SM
L48	(E,E)-α-farnésène	1498	1499	1752	1,00	tr	-	0,2	0,1±0,07	Ir,SM
L49	γ-cadinène	1507	1505	1755	1,00	0,2	-	0,2	0,1±0,07	Ir,SM
L50	iso-shyobunone	1515	1511	1900	1,31	0,2	-	0,2	0,0±0,09	Ir,SM

Table III. 5. suite

No ^a	Composés ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Rf ^f	C ^g	Parties aériennes (S1-S25) ^h			identification ⁱ
							Min	Max	Moy±σ	
L51	δ-cadinène	1507	1513	1761	1,00	0,1	-	1,4	0,2±0,29	Ir,SM
L52	(E)-nérolidol	1553	1546	2040	1,34	0,2	-	0,2	0,0±0,05	Ir,SM
L53	2-méthylbutyrate de 8,9-dihydrothymyle	1548	1551	1910	1,55	2,5	0,1	3,1	1,6±0,75	Ir,SM,Ref
L54	2-méthylbutyrate de thymyle	1554	1553	2170	1,55	1,9	0,6	5,2	2,4±0,93	Ir,SM
L55	isovalérate de thymyle	1556	1556	2143	1,55	0,5	0,1	1,1	0,4±0,27	Ir,SM
L56	isovalérate de carvacryle	1590	1588	2175	1,55	0,2	tr	0,2	0,1±0,00	Ir,SM
L57	<i>cis</i> -alcool artemuic	1597	1590	1968	1,34	0,3	0,1	0,3	0,1±0,06	Ir,SM, Ref
L58	<i>trans</i> -alcool artemuic	1613	1596	1976	1,34	0,2	0,1	0,3	0,1±0,06	Ir,SM, Ref
L59	τ-cadinol	1633	1630	2170	1,34	0,5	0,1	0,6	0,4±0,13	Ir,SM
L60	τ-muurolol	1633	1634	2143	1,34	0,3	0,1	1,0	0,5±0,31	Ir,SM
L61	tiglate de thymyle	1640	1640	2175	1,55	0,3	-	0,8	0,2±0,23	Ir,SM
L62	7-méthylbutyrate-3-méthoxycymène	1775	1775	2340	1,55	0,2	tr	0,2	0,1±0,04	Ir,SM
L63	pimara-8(14),15-diène	1955	1958	2046	1,00	0,4	-	0,9	0,3±0,27	Ir,SM
L64	oxyde de manoyle	2004	2007	2351	1,24	0,2	-	1,0	0,2±0,24	Ir,SM
L65	(Z)-abiéanol	2146	2151	2509	1,34	1,8	0,3	1,8	0,9±0,46	Ir,SM,Ref
	% d'identification					97,0		90,0	99,3	94,6±2,54
	Rdt % (m/ms)					-		0,42	0,5	0,4±0,02

Familles de composés

Composés hydrocarbonés	43,8	33,6	64,9	44,2±8,74
Composés oxygenés	53,2	31,3	62,0	51,0±7,86
Monoterpènes hydrocarbonés	40,3	31,7	62,4	42,3±8,83
Sesquiterpènes hydrocarbonés	3,0	1,1	2,8	1,9±0,55
Diterpènes hydrocarbonés	0,4	-	0,9	0,2±0,27
Monoterpènes oxygenés	48,9	27,2	58,7	48,0±7,95

Table III. 5. suite

	C ^g	Parties aériennes (S1-S25) ^h		
		Min	Max	Moy±σ
Familles de composés				
Sesquiterpènes oxygénés	1,7	0,6	1,6	1,1±0,34
Diterpènes oxygénés	2,0	0,5	2,0	1,2±0,53
Autres composés hydrocarbonés	0,1	0,1	0,5	0,2±0,11
Autres composés oxygénés	0,6	-	0,8	0,2±0,18
Fonctions chimiques				
Composés aromatiques	75,8	55,6	88,0	72,4±11,02
Composés non aromatiques	21,2	8,7	36,4	22,3±10,14
Oxydes	40,9	29,8	50,4	42,4±6,48
Cétones	1,3	0,1	0,7	0,4±0,18
Aldéhydes	0,2	-	0,3	0,1±0,12
Alcools	4,8	2,0	4,3	2,9±0,57
Esters	6,0	2,6	7,8	5,2±1,75

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Les composés en gras sont décrits pour la première fois dans l'huile essentielle de *L. crithmoides*

^c Indices de rétention issus de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.* 2001) à l'exception des composés (L57; L58)(Adams 2009)

^d Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^e Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^f Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale section 9

^g Huiles collectives de *L. crithmoides*

^h Echantillons des huiles essentielles des parties aériennes de *L. crithmoides*. tr: % inférieur à 0,1%

ⁱ Ir, indice de rétention; SM, Spectrométrie de masse en impact électronique

RMN: spectre RMN du ¹³C et ¹H; Ref., composés identifiés à partir de la littérature (König *et al.*, 2001): (14, 53, 65), (Adams, 2009): (57, 58)

L'analyse des 25 huiles essentielles de *L. crithmoides* - obtenues à partir de plants représentatifs de la distribution de l'espèce sur le territoire - indique une variabilité chimique importante au niveau quantitatif. A titre d'exemple, les teneurs en *p*-cymène et en 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène varient de 15,1 à 34,6% et de 5,9 à 7,4%, respectivement (**Tableau III. 6**).

Afin de classer les échantillons sur la base des compositions chimiques, nous avons réalisé, une analyse en composante principale (ACP, **Figure III.4a**) et une classification ascendante hiérarchique (CAH, **Figure III.4b**). Pour cela, nous avons sélectionné comme variables les teneurs des six constituants principaux : α -pinène **L1**, α -phellandrène **L6**, *p*-cymène **L8**, oxyde de thymyle et de méthyle **L21**, 3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** et 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38**. Les deux axes (F1 et F2) de l'ACP permettent d'expliquer 82,5% de la variabilité totale (55,80 et 26,70%, respectivement). Les valeurs positives de l'axe F1 sont corrélées avec deux monoterpènes hydrocarbonés (α -pinène **L1** et α -phellandrène **L6**) et l'oxyde de thymyle et de méthyle **L21** ; alors que les valeurs négatives sont associées au *p*-cymène **L8** et à ces deux dérivés oxygénés (3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** et 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38**). L'axe F2 est corrélé positivement avec l' α -pinène **L1** et l' α -phéllandrène **L6**, le *p*-cymène **L8**, le 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38**, et négativement avec le 3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** et l'oxyde de thymyle et de méthyle **L21**.

Les structures générales de l'ACP (**Figure III.4a**) et du dendrogramme (**Figure III.4b**) permettent de différencier les 25 échantillons en deux groupes principaux :

- le groupe noté LcI compte 17 échantillons (S1-S17) d'huiles essentielles. Ces dernières se caractérisent notamment par des teneurs élevées en α -pinène **L1** et α -phéllandrène **L6** (6,3-13,4% et 5,3-11,9%, respectivement) par rapport à celles observées dans les 8 autres échantillons (groupe LcII : 0,2-1,3 et 0,9-3,6%, respectivement). Ce premier groupe se différencie également du second par des concentrations en oxyde de thymyle et de méthyle plus importantes **L21** (4,2-14,9% et 3,4-6,5%, respectivement) ;

- le groupe LcII (8 échantillons : S18-S25) se démarque par des pourcentages plus élevés en *para*-cymène **L8** (30,4-34,6% et 15,1-27,3%, respectivement) et en 3-méthoxy-*p*-cyménène **L25** (22,8-28,5% et 11,8-25,3%, respectivement).

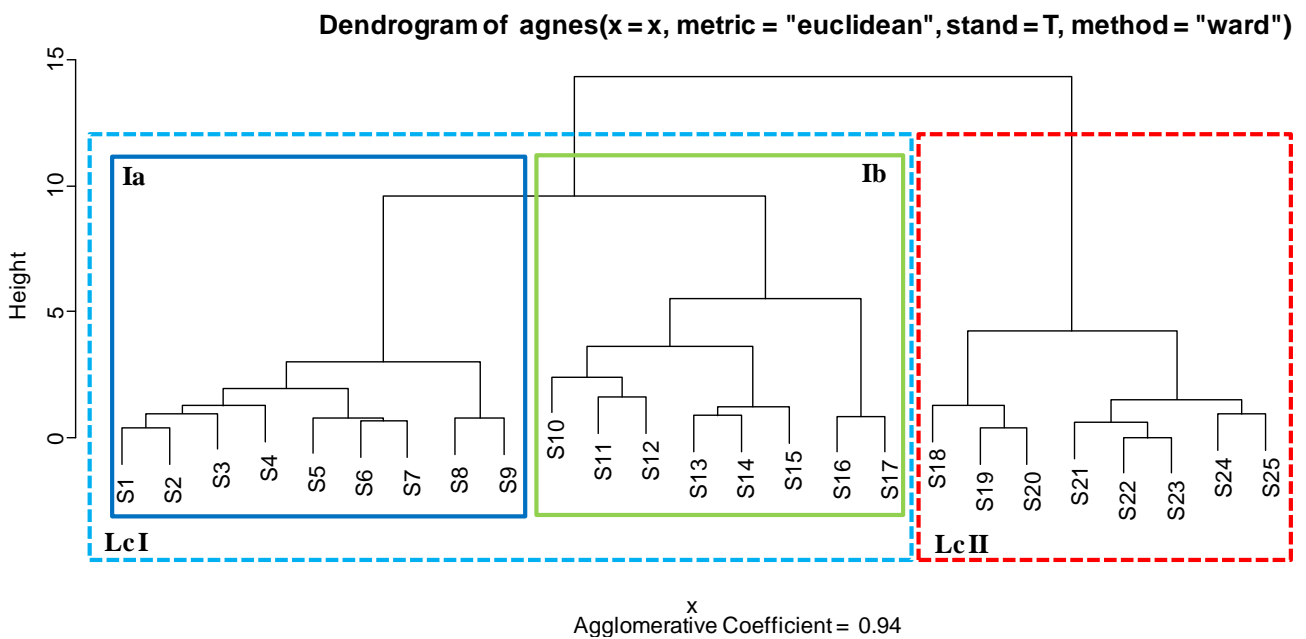
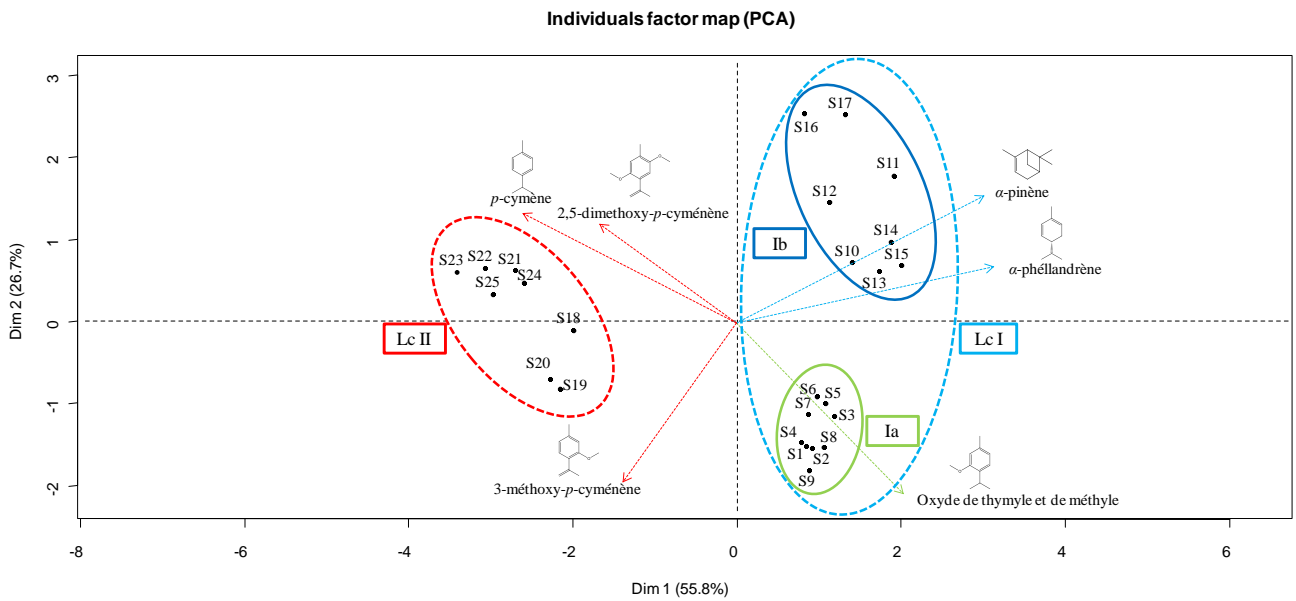


Figure III.4 : Analyses statistiques des différents échantillons d'huiles essentielles de *L. crithmoides* a) analyse en composantes principales(ACP) ; b) dendrogramme (CHA)
 S1-S25 : Lieux de récolte cf **Annexe12** ; Composés discriminants : α-pinène **L1**, α-phéllandrène **L6**, p-cymène **L8**, oxyde de thymyle et de méthyle **L21**, 3-méthoxy-p-cyménène **L25** et 2,5-diméthoxy-p-cyménène **L38**

Tableau III.6. Salinité et pourcentages des composés discriminants des huiles essentielles de *L. crithmoides*

	Zone 1						Zone 2			
	Zone 1a (S1-S9)			Zone 1b (S10-S17)			(S18-S25)			
	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	
Salinités ^a	10,9	12,3	11,8±0,5	13,3	15,5	14,2±0,7	24,4	33,9	21,8±9,4	
Composés ^b	L1	6,3	10,3	8,0±1,41	11,1	13,4	12,6±0,8	0,2	1,3	0,8±0,4
	L6	5,3	8,6	6,8±1,50	7,4	11,9	10,1±1,6	0,9	3,6	2,1±1,00
	L8	15,1	20,2	16,8±1,80	16,3	27,3	21,5±4,2	30,4	34,6	33±1,50
	L21	12,1	14,9	13,4±0,90	4,2	9,2	6,40±1,60	3,4	6,5	5,0±1,40
	L25	21,3	25,3	23,5±1,50	11,8	21,3	16,7±3,60	22,8	28,5	26,0±1,90
	L38	7,3	9,2	8,5±0,6	5,9	16,4	10,0±4,20	8,6	16,3	13,4±3,10
%Ca	65,8	74,7	70,5±2,9	55,6	68,2	61,5±4,65	81,3	88,0	84,7±2,61	
%nCa	21,7	25,9	23,7±1,81	29,0	68,2	32,9±2,74	8,7	13,7	10,8±1,64	

a: Salinités mesurées de l'eau au sein des lieux d'échantillonnage (éq NaCl en ppt), (Moyennes et écart types obtenus sur la base de 3 essais)

(Moyennes et écart types obtenus sur la base de 3 essais)

b: Composés discriminants les groupes statistiques; %Ca: Composés aromatiques; %nCa: Composés non aromatiques

Dénomination en accord avec le **Tableau III.5**: **L1**: α -pinène; **L6**: α -phellandrène; **L8**: *p*-cymène; **L21**: oxyde de thymyle et de méthyle

L25: 3-méthoxy-*p*-cyménène; **L38**: 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène

Suite à la campagne d'échantillonnage, l'examen phénologique des spécimens de *L. crithmoides* récoltés a permis de distinguer deux types d'individus : les plants des zones humides du Nord de la Corse (zone I) sont de taille supérieure à ceux des zones humides du Sud (Zone II). La salinité étant un facteur environnemental pouvant affecter de façon significative la biomasse totale des végétaux supérieurs (Baatour *et al.*, 2010) et au vu du caractère halophile de l'espèce étudiée, nous avons choisi de mesurer la salinité des habitats (étangs et/ou mares) dans lesquels les spécimens végétaux ont été prélevés. L'objectif principal est d'identifier l'influence de ce paramètre sur la variabilité chimique des huiles essentielles.

Ainsi deux zones principales ont été différenciées (**Figure III.5**) :

- une zone réunissant les zones humides du Nord (Zone I) ouvertes vers la mer Ligurienne au Nord-Ouest (Zone Ia) et vers la mer Tyrrhénienne au Nord-Est (Zone Ib) et qui présente des salinités variant de 10,9±0,2 à 15,5±0,1 ppt de NaCl;
- une zone regroupant les zones humides du Sud de la Corse (Zone II) ayant des taux de NaCl compris entre 22,9±0,1 et 33,9±0,2 ppt.

Nous pouvons faire, ainsi, l'hypothèse que la salinité favorise la biosynthèse des composés aromatiques (*para*-cymène et ses dérivés) puisque ces derniers représentent 81,3-88 % dans les huit échantillons du groupe LcII, prélevés dans les zones Sud (Zone II, les plus salines) ; contre seulement 55,6-74,7% dans les 17 échantillons (groupe LcI) provenant du Nord de la Corse,(Zone I, zones moins salines) (**Tableau III.6**). De plus, dans les zones moins salines nous rapportons des taux en oxyde de thymyle et de méthyle **L21** plus élevés.

Ce taux diminue avec l'augmentation de la salinité qui favorise la teneur en 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène **L38**.

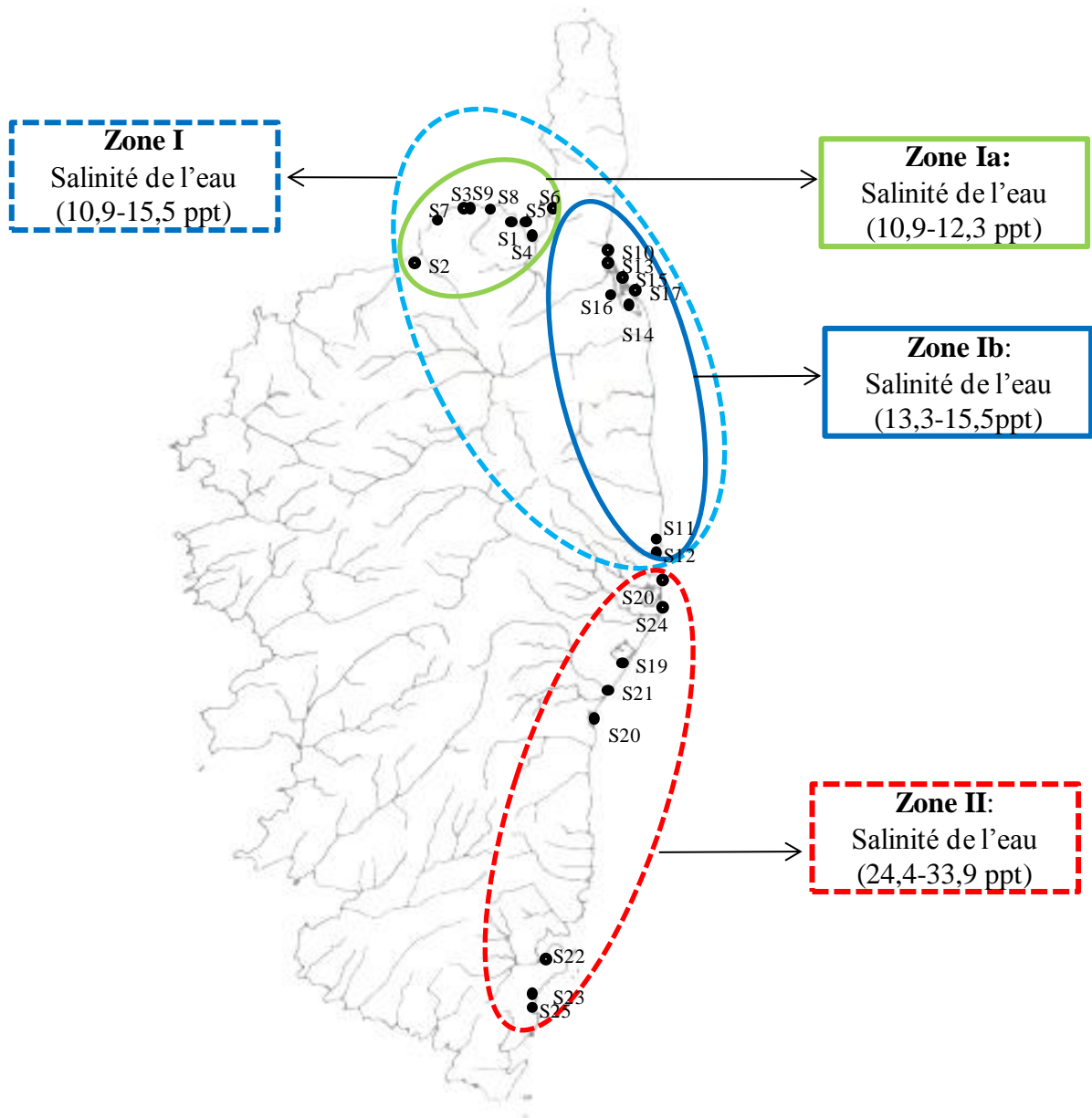


Figure III.5: Répartition géographique des huiles essentielles et de la salinité des eaux des zones de prélèvements de *Limbarda crithmoides* de Corse.

III.2.3 Compositions chimiques des huiles essentielles du genre *Senecio*

III.2.3.1 Etude de la variabilité chimique intraspécifique

Comme nous l'avons signalé dans la partie bibliographie, la classification taxonomique et phylogénétique du genre *Senecio* reste encore aujourd'hui controversée selon les auteurs (Jeanmonod *et al.*, 2004 ; Pelser *et al.*, 2002 ; Tutin *et al.*, 1976). Ainsi, dans cette partie, nous nous proposons d'utiliser les constituants volatils comme marqueurs pour la différenciation des espèces poussant à l'état spontanée en Corse. Une approche chimiotauxonomique basée sur la composition chimique des huiles essentielles a donc été menée sur huit des dix espèces de *Senecio* répertoriées en Corse : *S. cineraria* (Sc), *S. angulatus* (Sa), *S. inaequidens* (Si), *S. serpentinicola* (Ssp), *S. transiens* (St), *S. aquaticus* (Sae), *S. vulgaris* (Sv) et *S. lividus* (Sl).

Les différentes campagnes de prélèvements ont permis d'obtenir 180 huiles essentielles à partir des huit taxons récoltés dans diverses localités représentatives de la répartition des espèces sur le territoire (**Tableau III.7**). L'analyse préliminaire de tous ces échantillons a permis de constituer onze huiles essentielles « collectives » :

- quatre huiles essentielles distinctes pour *Senecio transiens*, en raison de la forte variabilité chimique entre les 30 échantillons obtenus ;
- une pour chacune des sept autres espèces précitées, du fait de l'observation de compositions homogènes entre les échantillons d'une même espèce.

Le nombre d'échantillons analysés par espèce, le nombre de composés identifiés et le pourcentage d'élucidation de chaque huile essentielle collective sont présentés dans le **tableau III.7**.

Tableau III.7. Composés identifiés et pourcentages d'identification des huiles essentielles collectives des *Senecio* de Corse

Espèces étudiées*	Huiles essentielles collectives										
	Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std
nb d'échantillons	40	35	2	30	25	6	12	12	3	6	9
nb de composés identifiés	114	62	61	54	64	53	42	63	63	60	49
% d'identification	92,9	94,2	98,8	95,2	99,9	91,7	97,9	94,3	91,7	93,9	96,9

*: Sc: *Senecio cineraria* ; Sa: *Senecio angulatus* ; Si: *Senecio inaequidens* ; Sv: *Senecio vulgaris* ; Sl: *Senecio lividus* ; Sae: *Senecio aquaticus* ; Ssp: *Senecio serpentinicola* ; St (a,b,c,d): *Senecio transiens*

A notre connaissance, nous décrivons dans ce mémoire pour la première fois les compositions chimiques des huiles essentielles de *S. angulatus* (**Annexe 11**), *S. aquaticus* (**Annexe 8**), *S. cineraria* (**Annexe 9**), *S. inaequidens* (**Annexe 8**), *S. lividus* (**Annexe 7**), *S. serpentinicola* (**Annexe 8**) et *S. transiens* (**Annexe 9**). Les compositions chimiques détaillées des huiles essentielles (**Tableau III.8**) ont été obtenues après analyse par CPG-FID et CPG-SM des onze échantillons « collectifs » et des fractions correspondantes. Parmi les 251 constituants répertoriés, 247 ont été identifiés par comparaison avec les données de référence du laboratoire ou celles des bibliothèques commerciales. L'élucidation structurale des quatre autres constituants (**Se227**, **Se230**, **Se232** et **Se242**) par RMN est décrite dans la partie précédente (cf. partie 2.1).

A l'exception de *S. transiens*, les huiles essentielles des sept autres espèces de *Senecio* sont dominées par les composés hydrocarbonés. Ces derniers représentent plus de 50 % de la composition chimique de *S. cineraria*, *S. angulatus*, *S. aquaticus*, *S. lividus*, *S. vulgaris*, *S. inaequidens* et *S. serpentinicola*. Les huiles essentielles de *S. transiens* (notées Sta-d) se caractérisent par des taux en composés oxygénés relativement élevés (36,3-57,2%).

En outre, nous pouvons distinguer d'une part, les espèces de *S. lividus*, *S. inaequidens* et *S. serpentinicola* dont les huiles essentielles sont dominées par des monoterpènes hydrocarbonés (*p*-cymène **Se15**, α -phellandrène **Se13**) et, d'autre part, celles de *S. vulgaris* et *S. angulatus*, riches en sesquiterpènes hydrocarbonés et oxygénés (α -humulène **Se140** et viridiflorol **Se190**, respectivement) et enfin, les taxons dont les huiles essentielles sont riches en composés non terpéniques avec : *S. aquaticus erraticus* dont l'huile essentielle est dominée par des composés linéaires hydrocarbonés tels que le nonène **Se3** et l'undécène **Se28** ; *S. cineraria* riche en esters linéaires oxygénés et ; *S. transiens* riche en composés phénoliques (euparine **Se231** et 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone **Se227**).

Tableau III.8. Compositions chimiques des huiles essentielles collectives du genre *Senecio*

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f											identification ^g	
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std		
Se1	heptène	680	686	721	-	-	0,3	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se2	octène	788	770	805	0,1	-	0,7	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	-	Ir, SM
Se3	nonène	837	842	932	8,3	2,6	1,6	0,4	7,3	16,6	6,2	1,6	2,9	0,2	7,9	-	Ir, SM
Se4	α -thujène	932	924	1023	-	-	1,3	-	-	-	0,2	0,1	tr	0,1	-	-	Ir, SM
Se5	α -pinène	936	931	1057	6,4	13,4	12,5	1,3	2,3	3,2	0,4	0,7	9,5	1,4	13,9	-	Ir, SM
Se6	camphène	950	943	1071	0,1	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se7	yomogi alcool	973	964	1120	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se8	sabinène	973	967	1120	-	-	3,2	0,3	0,1	0,3	0,3	1,7	0,1	0,1	0,3	-	Ir, SM
Se9	β -pinène	978	973	1110	0,1	14,0	3,2	1,2	-	0,1	1,3	1,5	0,1	0,1	0,1	-	Ir, SM
Se10	2-pentyl furane	981	978	1231	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se11	myrcène	987	982	1159	0,1	3,5	21,4	1,2	1,4	0,1	11,2	0,2	8,7	0,3	14,3	-	Ir, SM
Se12	décène	993	987	1032	0,1	-	-	-	0,1	2,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se13	α -phellandrène	1006	1000	1164	0,1	-	1,0	-	13,0	0,1	2,1	1,2	2,1	1,2	0,5	-	Ir, SM
Se14	α -terpinène	1013	1011	1177	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se15	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	0,1	0,2	0,9	0,2	23,9	0,1	39,3	3,7	7,1	5,6	1,8	-	Ir, SM
Se16	limonène	1025	1021	1199	1,3	11,3	8,1	1,3	8,5	-	11,9	7,7	0,5	1,2	0,7	-	Ir, SM
Se17	β -phellandrène	1023	1024	1208	-	-	-	0,3	-	-	0,3	0,5	0,2	0,1	0,8	-	Ir, SM
Se18	(<i>Z</i>)- β -ocimène	1028	1030	1235	0,1	-	17,6	-	0,2	8,2	0,2	3,4	0,7	0,1	0,7	-	Ir, SM
Se19	(<i>E</i>)- β -ocimène	1041	1038	1247	12,7	-	4,2	0,4	0,5	0,7	0,2	1,2	0,2	0,3	0,3	-	Ir, SM
Se20	acétophénone	1044	1042	1607	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se21	γ -terpinène	1051	1051	1248	-	-	0,8	-	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	Ir, SM
Se22	<i>p</i> -cyménène	1062	1051	2008	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se23	<i>p</i> -crésol	1062	1054	2008	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se24	fenchone	1069	1073	1406	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se25	nonanal	1076	1081	1377	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Huiles essentielles collectives ^f													identification ^g	
		Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std
Se26	terpinolène	1082	1083	1279	-	-	1,7	5,2	12,9	0,2	9,0	0,1	tr	0,1	0,7	Ir, SM
Se27	linalol	1086	1084	1551	-	0,7	-	-	-	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3	Ir, SM
Se28	undécène	1086	1088	1141	0,1	0,2	-	-	0,3	13,9	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se29	β -thujone	1103	1100	1425	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se30	α -campholène	1105	1105	1481	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se31	(Z)-oxyde d'ocimène	1115	1107	1498	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se32	cis-p-menth-2-èn-1-ol	1108	1107	1642	-	0,2	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	Ir, SM
Se33	trans-p-mentha-2,8-dièn-1-ol	1113	1109	1617	-	0,2	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se34	α -campholéol	1105	1110	1486	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se35	cis-p-mentha-2,8-dièn-1-ol	1125	1116	1667	-	0,2	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se36	camphre	1125	1117	1657	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se37	cis-verbénol	1123	1118	1517	-	-	-	-	0,3	tr	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se38	(Z)-limonène-1,2-époxyde	1126	1119	1450	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se39	(E)-limonène-1,2-époxyde	1130	1122	1450	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se40	trans-pinocarvéol	1126	1123	1650	-	0,2	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se41	allo-ocimène	1126	1124	1375	-	0,6	0,6	-	-	0,7	-	tr	-	-	-	Ir, SM
Se42	trans-verbénol	1136	1128	1680	-	0,2	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	Ir, SM
Se43	lyratol	1152	1145	1791	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se44	albène	1154	1151	1302	3,2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se45	4-méthyl acétophénone	1157	1153	1747	-	-	-	tr	0,7	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se46	cryptone	1160	1156	1671	-	0,1	-	tr	-	-	0,4	tr	-	-	-	Ir, SM
Se47	p-cymèn-8-ol	1164	1162	1833	-	-	-	0,1	4,3	-	1,4	0,3	0,1	0,1	-	Ir, SM
Se48	terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	-	2,1	0,5	tr	-	0,1	0,6	0,1	.01	tr	-	Ir, SM
Se49	myrténal	1172	1169	1630	-	0,1	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se50	trans-p-mentha-1,(7),8-diène-2-ol	1176	1171	1784	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f											identification ^g
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std	
Se51	<i>α</i> -terpinéol	1176	1173	1700	-	0,6	-	tr	0,2	0,2	1,2	0,1	0,2	-	0,2	Ir, SM
Se52	oxyde de <i>β</i> -pinène	1176	1175	1705	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se53	butanoate d'hexyle	1176	1177	1402	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se54	myrténol	1177	1179	1792	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se55	verbénone	1183	1182	1710	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se56	<i>α</i> -campholéol	1185	1183	1712	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se57	décanal	1180	1185	1502	0,1	-	0,1	-	-	-	-	0,1	0,2	tr	0,6	Ir, SM
Se58	acétate d'octyle	1188	1189	1492	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM,Ref
Se59	<i>trans</i> -carvéol	1200	1198	1832	-	-	-	tr	-	0,1	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se60	<i>cis</i> -carvéol	1210	1208	1863	-	-	-	tr	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se61	<i>trans</i> -pipéritol	1210	1208	1869	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se62	carvone	1214	1215	1740	-	0,2	0,1	-	1,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se63	(<i>E</i>)-oxyde de pipériténone	1214	1215	1752	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se64	dodécène	1215	1216	1252	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se65	néral	1215	1217	1679	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se66	oxyde de thymyle et de méthyle	1215	1218	1586	0,1	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	0,3	Ir, SM
Se67	<i>cis</i> -2-méthylbutyrate de hex-3-ényle	1220	1220	1458	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se68	2-méthylbutanoate d'hexyle	1220	1222	1415	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se69	isovalérate d'hexyle	1228	1228	1445	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se70	2,4-diméthoxy-acétophénone	1230	1231	1694	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se71	hexanoate de 3-méthylbutyle	1235	1233	1458	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se72	thymol	1235	1233	1762	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se73	hexanoate de 2-méthylbutyle	1235	1238	1461	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se74	(<i>E</i>)-2-décenal	1240	1238	1660	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se75	<i>cis</i> -myrtanol	1238	1243	1856	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f										identification ^g	
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std
Se76	carvacrol	1267	1268	2192	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se77	acétate de bornyle	1270	1271	1580	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se78	hexanoate de pentyle	1272	1272	1493	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se79	hexanoate d'isopentyle	1275	1274	1515	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se80	undécan-2-one	1273	1275	1592	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se81	valérate d'hexyle	1272	1276	1584	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se82	hexyl oxirane	1275	1279	1594	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se83	<i>trans-p</i> -menth-2-ène-1,6-diol	1284	1287	2183	-	-	-	-	-	-	-	tr	0,2	tr	0,4	Ir, SM
Se84	undécanal	1290	1288	1603	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se85	<i>trans</i> -acétate de pinocarvyle	1287	1288	1752	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se86	<i>iso</i> -ascaridole	1295	1289	1846	-	-	-	-	3,5	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se87	acétate de néryle	1295	1295	1851	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se88	<i>cis</i> -tiglate de hex-3-ène	1305	1306	1642	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se89	géraniate de méthyle	1306	1307	1684	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se90	acétate de myrtényle	1313	1307	1682	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se91	(<i>E</i>)-acétate de carvyle	1318	1309	1742	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se92	7- α -silphiperfol-5-ène	1329	1324	1435	0,1	-	0,1	0,2	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se93	eugénol	1331	1332	2180	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se94	(<i>Z</i>)-acétate de carvyle	1345	1334	1874	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se95	δ -élémane	1340	1338	1470	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se96	acétate de <i>néo-iso</i> -dihydro carvyle	1340	1340	1524	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se97	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	0,1	0,6	-	1,3	-	-	0,5	tr	-	-	0,4	Ir, SM
Se98	acétate de néryle	1342	1348	1724	0,1	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se99	α -cubébène	1355	1350	1455	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se100	silphin-1-ène	1350	1355	1476	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f										identification ^g		
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std	
Se101	silphiperfol-4,7(14)-diène	1358	1357	1644	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se102	acétate de géranyle	1362	1360	1751	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se103	(E)- β -damascénone	1363	1360	1791	0,1	-	-	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se104	α -longipinène	1360	1360	1480	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se105	α -ylangène	1362	1360	1760	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se106	hexanoate de hex-2-ényle	1363	1363	1687	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se107	hexanoate de hex-3-ényle	1364	1366	1681	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se108	hexanoate d' hexyle	1363	1371	1598	14,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se109	β -élémane	1376	1372	1480	-	-	-	-	0,6	0,6	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se110	méthyl eugénol	1370	1373	2009	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se111	iso-italicène	1382	1375	1465	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se112	modéphène	1383	1376	1524	0,1	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se113	α -copaène	1379	1379	1490	-	0,2	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se114	β -bourbonène	1386	1382	1516	0,1	0,6	-	0,3	-	-	0,4	tr	0,1	tr	0,4	-	Ir, SM
Se115	butyrate d'octyle	1372	1383	1618	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se116	α -isocomène	1389	1385	1541	0,1	-	-	-	-	-	0,4	0,1	0,1	0,3	-	-	Ir, SM
Se117	β -élemène	1389	1387	1589	0,1	-	0,5	-	-	-	0,4	0,2	0,1	tr	0,4	-	Ir, SM
Se118	β -cubébène	1388	1387	1593	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se119	dodécanal	1389	1389	1712	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se120	7,8-déhydro- α -ionone	1393	1394	1820	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se121	sativène	1394	1395	1529	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se122	acétate de décyle	1401	1404	1535	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se123	cypérène	1402	1405	1530	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se124	2,5-diméthoxycymène	1400	1407	1852	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	Ir, SM
Se125	β -isocomène	1411	1408	1571	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f											identification ^g
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std	
Se126	italicène	1408	1408	1540	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,8	0,1	-	Ir, SM
Se127	α -cédrène	1409	1409	1571	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se128	butyrate de phényléthyle	1418	1409	1563	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se129	<i>iso</i> -caryophyllène	1411	1412	1759	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se130	β -ylangène	1420	1415	1566	-	-	-	-	-	2,4	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se131	(<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	3,7	3,1	1,3	5,6	0,4	0,5	0,4	0,2	-	-	0,3	Ir, SM
Se132	α -santalène	1421	1417	1562	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se133	(<i>E</i>)- β -farnésène	1421	1424	1588	-	-	-	-	0,1	2,1	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se134	β -copaène	1430	1425	1592	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se135	géranyle acétone	1430	1428	1851	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se136	<i>trans</i> - α -bergamotène	1434	1432	1581	0,1	-	-	-	-	-	-	3,0	0,5	0,3	0,8	Ir, SM
Se137	α -himachalène	1450	1444	1638	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se138	aromadendrène	1443	1444	1615	-	tr	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se139	<i>trans</i> -muurola-3,5-diène	1445	1445	1624	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se140	α -humulène	1455	1449	1641	2,4	0,5	2,5	57,3	0,7	0,3	0,1	-	0,1	-	-	Ir, SM
Se141	β -humulène	1455	1459	1673	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se142	déhydroaromadendrane	1457	1460	1637	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se143	isovalérate de 2-phényléthyle	1465	1464	1983	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se144	4,5- <i>diépi</i> -aristolochène	1467	1466	1665	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se145	β -ionone	1468	1467	1936	-	-	-	-	-	-	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	Ir, SM
Se146	γ -curcumène	1473	1469	1774	-	-	0,1	-	-	-	-	-	1,1	2,1	7,4	Ir, SM
Se147	sélina-4,11-diène	1474	1470	1766	-	-	-	-	-	-	2,4	-	-	-	-	Ir, SM
Se148	<i>ar</i> -curcumène	1475	1471	1663	-	-	-	4,3	1,2	-	-	-	1,8	0,3	0,1	Ir, SM
Se149	2, 6,10-triméthylodécane	1472	1472	1653	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se150	γ -gurjunène	1472	1472	1659	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	1,6	3,1	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f										identification ^g	
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std
Se151	<i>β</i> -chamigrène	1473	1473	1772	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se152	<i>γ</i> -muurolène	1474	1475	1681	0,6	-	0,6	-	-	0,4	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se153	germacrène-D	1479	1476	1683	11,2	5,5	0,1	1,3	3.2	22,3	2,9	-	2.6	0,7	0,5	Ir, SM
Se154	<i>trans-β</i> -bergamotène	1479	1477	1710	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se155	<i>γ</i> -himachalène	1479	1479	1695	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se156	<i>γ</i> -humulène	1483	1481	1702	-	0,1	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se157	<i>β</i> -sélinène	1477	1483	1809	0,1	0,3	0,1	0,2	-	-	0,2	6,8	0,5	2,1	2,8	Ir, SM
Se158	tridécane-2-one	1486	1485	1712	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se159	4- <i>épi</i> -cubébol	1490	1487	1870	-	0,4	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se160	4- <i>épi-cis</i> -déhydroagarofurane	1490	1487	1718	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se161	<i>trans</i> -muurola -4,(14),5-diene	1489	1488	1716	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se162	zingibérène	1489	1491	1719	-	-	-	0,2	-	-	tr	0,2	0,4	0,7	-	Ir, SM
Se163	lédène	1494	1492	1695	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se164	valencène	1494	1492	1717	-	-	-	-	-	-	0,2	1,9	0,4	0,1	0,5	Ir, SM
Se165	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,3	2,5	1,6	0,4	0.2	0,6	0,4	0,1	0,3	0,1	0,7	Ir, SM
Se166	<i>α</i> -muurolène	1496	1497	1720	0,1	0,2	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se167	<i>α</i> -(<i>E,E</i>)-farnésène	1498	1499	1739	-	-	-	0,2	-	3,5	0,2	-	-	-	-	Ir, SM
Se168	<i>β</i> -bisabolène	1500	1505	1720	0,1	-	0,1	0,1	0.1	-	0,2	0,1	0,1	0,1	-	Ir, SM
Se169	<i>γ</i> -cadinène	1507	1507	1755	0,1	0,1	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se170	cubébol	1514	1510	1930	-	1,0	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se171	<i>β</i> -sesquiphellandrène	1516	1515	1765	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3	Ir, SM
Se172	<i>trans/cis</i> -calaménène	1517	1516	1820	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se173	silphiperfol-7- <i>β</i> -ol	1519	1517	1837	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se174	hexanoate de benzyle	1518	1518	1847	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se175	<i>δ</i> -cadinène	1520	1521	1751	0,1	1,7	0,1	0,6	0.1	0,9	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f											identification ^g	
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std		
Se176	pentadécène	1523	1523	1614	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se177	kessane	1533	1523	1755	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,3	0,2	-	-	Ir, SM
Se178	α -élémol	1531	1524	2061	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,3	0,1	0,2	-	Ir, SM
Se179	valérate de lyratyle	1524	1524	1822	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se180	α -calacorène	1527	1526	1896	0,1	0,1	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se181	cadina-1-4 diène	1523	1526	1763	-	0,2	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se182	α -cadinène	1527	1536	1742	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se183	<i>cis</i> -benzoate de hex-3-ènyle	1538	1540	2059	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se184	germacrène-B	1543	1551	1816	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se185	benzoate d'hexyle	1553	1553	2040	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se186	(<i>E</i>)-nérolidol	1558	1554	2034	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se187	spathuléol	1572	1563	2090	1,3	1,2	0,3	0,1	0,2	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se188	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	2,4	1,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,8	0,3	0,6	0,9	0,3	-	Ir, SM
Se189	1,5-époxyalvial-4(14)-ène	1560	1575	1910	0,2	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se190	viridiflorol	1582	1585	1907	0,1	9,4	0,1	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se191	oplopénone-B	1590	1586	2190	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se192	apiole dill	1590	1591	2357	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se193	silphiperfol-6-ène-5-one	1595	1595	2023	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se194	guaïol	1592	1597	1913	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,3	0,9	0,2	-	Ir, SM
Se195	zingibérèneol	1593	1598	2090	-	-	-	-	-	-	-	tr	0,3	0,2	0,1	-	Ir, SM
Se196	acétate de dodécyle	1596	1598	2103	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se197	copabornéol	1595	1599	2160	-	1,9	-	-	0,1	0,3	-	0,1	0,7	0,5	0,1	-	Ir, SM
Se198	époxyde d' humulène II	1595	1599	2092	2,4	-	0,1	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se199	lédol	1600	1601	2011	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se200	widdrol	1602	1601	2035	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f										identification ^g	
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std
Se201	1,10- <i>diépi</i> -cubénol	1615	1615	2035	-	0,8	0,1	-	-	0,4	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se202	zingibérèn-2-ol	1613	1616	2190	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4	0,2	-	Ir, SM
Se203	7- <i>épi</i> - γ -eudèsmol	1616	1616	2095	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,8	0,4	Ir, SM
Se204	γ -eudèsmol	1618	1618	2197	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,1	0,2	1,2	Ir, SM
Se205	<i>épi</i> -cubénol	1623	1624	2059	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se206	α -acorénol	1616	1622	2123	0,1	-	0,1	-	-	-	-	0,5	0,1	0,2	-	Ir, SM
Se207	τ -muurolol	1633	1626	2152	0,5	1,1	-	0,6	0,3	0,3	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se208	oxyde d'aromadendrène II	1624	1619	1995	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se209	hinésol	1632	1630	2201	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4	0,8	1,2	Ir, SM
Se210	τ -cadinol	1633	1636	2169	-	0,6	-	-	-	0,3	-	0,1	0,3	0,3	-	Ir, SM
Se211	β -eudèsmol	1641	1640	2235	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1	-	Ir, SM
Se212	α -cadinol	1643	1641	2172	2,5	1,4	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se213	(<i>Z</i>)- α -santalol	1643	1645	2231	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se214	cadalène	1654	1646	2203	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se215	intermédeol	1647	1649	2215	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se216	7- <i>épi</i> - α -eudèsmol	1653	1651	2221	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,1	0,1	0,3	Ir, SM
Se217	α -eudèsmol	1653	1653	2220	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,9	Ir, SM
Se218	α -sélin-11-én-4-ol	1658	1659	2231	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,3	0,6	0,3	Ir, SM
Se219	bulnésol	1659	1662	2204	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se220	(<i>Z</i>)- β -santalol	1701	1695	2226	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	Ir, SM
Se221	1-hexadécyne	1665	1667	1846	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se222	α -bisabolol	1673	1672	2219	-	-	-	0,1	0,3	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se223	eudèsma-4(15),7-dièn-1- β -ol	1673	1672	2218	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se224	cryptomendione	1673	1675	2342	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se225	mint-sulfide	1725	1720	1841	-	-	-	-	0,1	tr	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref

Tableau III.8. Suite

N ^o a	Espèces étudiées ^b	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e	Huiles essentielles collectives ^f										identification ^g		
					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std	
	Composés identifiés																
Se226	acide tétradécanoïque	1748	1752	2564	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se227	3-(isopent-2-ényl)- 4-méthoxy acétophénone	-	1781	2508	-	-	-	-	-	-	-	50,5	25,8	-	3,2	-	Ir, SM, ref
Se228	octadécane	1800	1800	1800	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se229	6,10,14-triméthylpentadécan-2-one	1817	1829	2082	2,3	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se230	8-acétoxybisabolèn-1,9-diol	-	1850	2365	-	-	-	-	-	-	-	-	12,3	17,3	-	-	Ir, SM, RMN, 2D
Se231	euparine	1858	1858	2740	-	-	-	-	-	-	-	0,7	0,5	23,9	24,3	-	Ir, SM
Se232	oxyde d'acétoxybisabolène	-	1862	2412	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	25,2	-	-	Ir, SM, RMN, 2D
Se233	acide hexadécanoïque	1951	1951	2870	0,1	-	-	0,1	-	-	-	0,1	0,1	0,3	0,9	-	Ir, SM, ref
Se234	4,14-dinorcléroda-3-ène-16-al	1981	1981	2582	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se235	oxyde de manoyle	2007	2004	2347	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se236	géranyllinalol	2008	2010	2539	0,1	-	-	3,5	0,1	-	-	0,2	0,1	0,1	-	-	Ir, SM
Se237	1-octadécanol	2008	2010	2545	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se238	oxyde de 13-épi manoyle	2023	2015	2342	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se239	15-nor-cléroda-3,13- diène-16-al	2032	2032	2603	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se240	α -kaurène	2040	2040	2385	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se241	abiétatriène	2046	2045	2534	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se242	cacalohastine	2055	2054	2761	-	-	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM, Ref
Se243	cacalol	2070	2070	2712	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se246	(Z)-phytol	2080	2083	2572	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se244	abiéta-7,13,triène	2084	2085	2621	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se245	labda-7-14 dièn-13-ol	2092	2096	2637	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se247	(E)-phytol	2098	2100	2730	0,1	-	-	2,9	0,3	5,1	-	0,1	0,1	0,7	0,5	-	Ir, SM
Se248	tricosane	2300	2300	2300	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se249	pentacosane	2500	2500	2500	0,1	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	Ir, SM

Tableau III.8. Suite

					Huiles essentielles collectives ^f										identification ^g	
Espèces étudiées ^b					Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc		Std
N ^o a	Composés identifiés	Irlitt ^c	Ira ^d	Irp ^e												
Se250	hexacosane	2600	2600	2600	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
Se251	heptacosane	2700	2700	2700	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
% d'identification					92,9	94,2	98,8	95,2	99,9	91,7	97,9	94,3	91,7	93,9	96,9	
Familles de composés																
Composés hydrocarbonés					59,2	69,5	87,6	85,8	82,2	81,9	92,4	37,1	43,5	19,6	60,6	
Composés oxygénés					33,7	24,7	11,2	9,2	17,7	9,8	5,5	57,2	48,2	74,3	36,3	
Monoterpènes hydrocarbonés					24,2	48,6	77,8	11,4	63,2	13,7	76,7	22,1	29,3	10,7	34,1	
Sesquiterpènes hydrocarbonés					24,7	17,9	7,2	73,8	11,2	34,6	9,4	13,3	11,2	8,7	18,5	
Diterpènes hydrocarbonés					-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Composés non terpéniques hydrocarbonés					10,3	2,8	2,6	0,7	7,8	33,6	6,3	1,7	3,0	0,2	8,0	
Monoterpenes oxygénés					0,5	5,6	2,5	0,5	13,4	2,4	4,4	1,4	1,0	0,5	1,6	
Sesquiterpènes oxygénés					12,6	19,1	1,2	2,0	2,5	3,2	1,1	4,1	20,4	48,8	5,2	
Diterpènes oxygénés					0,7	-	-	6,6	0,4	5,1	-	0,3	0,2	0,8	0,5	
Composés non terpéniques oxygénés					19,9	-	7,5	0,1	1,4	0,1	-	51,4	26,6	24,2	29,0	
Total terpéniques					62,7	91,4	88,7	94,3	90,7	60,0	91,6	41,2	62,1	69,5	59,9	
Total des non terpéniques					30,2	2,8	10,1	0,8	9,2	32,7	6,3	53,1	29,6	24,4	37,0	

^a L'ordre d'éluion est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)
^b Sc: *S. cineraria*; Sa: *S. angulatus*; Si: *S. inaequidens*; Sv: *S. vulgaris*; Sl: *S. lividus*; Sae: *S. aquaticus*; Ssp: *S. serpentinicola*; St (a-d): *S. transiens*
^c Indices de rétention issus de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (Joulain et König) et Adams (2009)
^d Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1
^e Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax
^f % normalisés donnés sur colonne apolaire, sauf pour les composés présentant les mêmes Ir apolaires, % donnés sur colonnes polaires; tr: % < 0,1%
^g Ir, indice de rétention; Sm, Spectrométrie de masse en impact électronique; RMN: spectre RMN du 13C et 1H; 2D: RMN bidimensionnelle;
 Ref., composés identifiés à partir de la littérature: König *et al.*, (2001): (Se31, Se58, Se 85, Se184, Se196, Se229, Se233); Adams (2009): (Se189, Se193, Se201, Se221, Se225) ; Morales *et al.* (1996) (Se227); Miyazawa *et al.* (2010) (Se242)

La comparaison des huiles essentielles « collectives » permet de mettre en évidence une variabilité chimique interspécifique tant au niveau qualitatif que quantitatif (**Tableau III.8**). En effet, seulement sept composés communs à tous les échantillons peuvent être repérés ; il s'agit du nonène **Se3**, de l' α -pinène **Se5**, du myrcène **Se11**, du *p*-cymène **Se15**, du bicyclogermacrène **Se165**, du δ -cadinène **Se175**, et de l'oxyde de caryophyllène **Se188**.

Afin de rechercher des corrélations chimiotoxonomiques au sein du genre *Senecio*, nous avons soumis la matrice regroupant les compositions chimiques des 180 échantillons à une analyse en composantes principales ACP. Les cinq variables utilisées pour ce traitement statistique sont les teneurs (% normalisés) en : monoterpènes hydrocarbonés (MH), sesquiterpènes hydrocarbonés (SH) et oxygénés (SO), composés non terpéniques hydrocarbonés (OH) et oxygénés (OO). La **Figure III.6** découlant de l'analyse par ACP permet de différencier les espèces en deux groupes :

- le premier groupe I inclut toutes les huiles essentielles dominées par des constituants terpéniques à savoir *S. vulgaris*, *S. lividus*, *S. serpentinicola*, *S. inaequidens* et *S. angulatus*. Au sein de ce groupe, nous distinguons des échantillons en fonction de leurs taux respectifs en monoterpènes hydrocarbonés, sesquiterpènes hydrocarbonés et sesquiterpènes oxygénés. Nous différencions ainsi *S. vulgaris* et *S. angulatus* caractérisés respectivement par de forts pourcentages en sesquiterpènes hydrocarbonés ($71,1 \pm 2,46\%$) et oxygénés ($21,8 \pm 4,15\%$), tandis que *S. lividus*, *S. serpentinicola* et *S. inaequidens* se réunissent autour de leur forte teneur en monoterpènes hydrocarbonés (respectivement $71,6 \pm 4,11\%$; $81,9 \pm 4,63\%$ et $78,4 \pm 4,03\%$) **Tableau III.9**.
- le second groupe II associe les espèces possédant une forte proportion en molécules non terpéniques. Ce groupe est composé des échantillons de *S. cineraria*, *S. transiens* et *S. aquaticus* **Tableau III.9**.

Il convient également de signaler que les échantillons de *S. transiens* sont les seuls à présenter une répartition diffuse sur la **Figure III.6** ; ceux des autres espèces constituant des entités compactes et bien individualisées pour chacun des taxons.

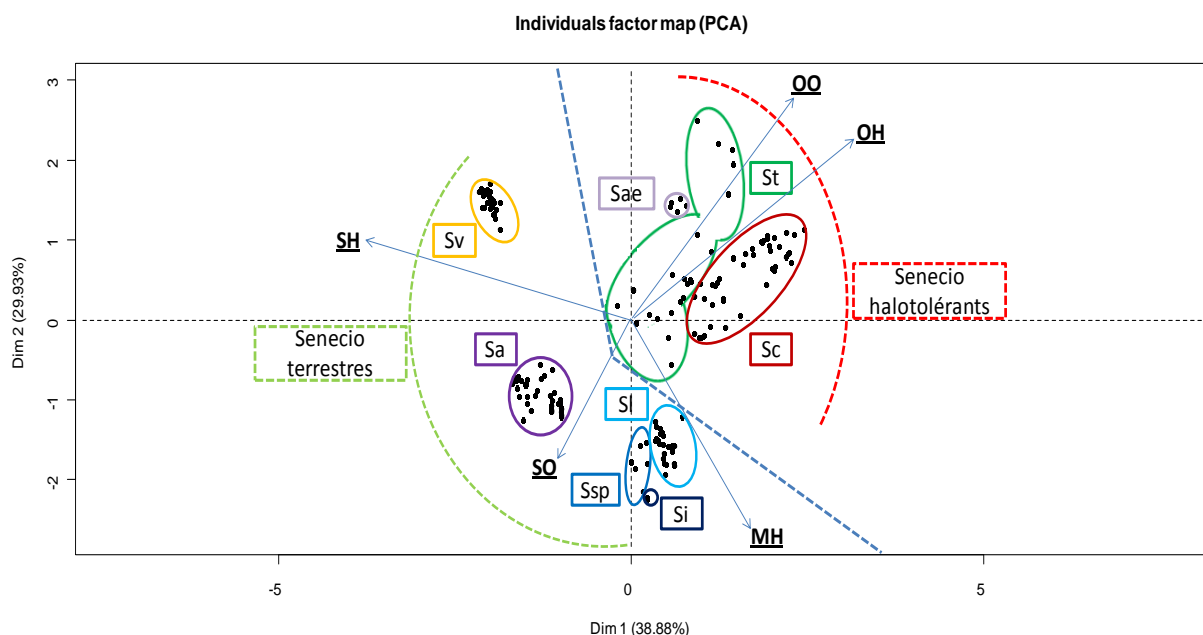


Figure III.6 : Analyse en composante principale effectuée sur l'ensemble des huiles essentielles des espèces du genre *Senecio* en Corse.

MH : monoterpènes hydrocarbonés ; SH : sesquiterpènes hydrocarbonés ; SO : sesquiterpènes oxygénés ; OO : composés non terpéniques oxygénés ; OH : composés non terpéniques hydrocarbonés ; Sa : *S. angulatus* ; Sae : *S. aquaticus erraticus* ; Sc : *S. cineraria* ; Si : *S. inaequidens* ; Sli : *S. lividus* ; Sv : *S. vulgaris* ; Ssp : *S. serpentinicola* ; St : *S. transiens* ;

Tableau III.9. Récapitulatif des données discriminantes de l'étude statistique sur le genre *Senecio*

		Familles de composés ^a														
		MH			SH			OH			SO			OO		
		Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ
Espèces étudiées ^b	Senecio terrestres															
	Sa	35,9	51,2	43,5±4,29	15,3	31,8	21,7±4,56	1,1	4,2	2,8±0,65	15,6	30,9	21,8±4,15	-	-	-
	Si	75,5	81,2	78,4±4,03	7,0	8,1	7,6±0,78	1,2	2,2	1,7±0,71	0,9	1,1	1,0±0,14	5,3	9,4	7,4±2,90
	Sli	65,3	78,8	71,6±4,11	5,1	13,8	9,0±2,62	4,2	11,5	9,4±1,62	0,4	5,4	1,8±1,03	0,1	1,5	0,5±0,35
	Ssp	75,8	90,8	81,9±4,63	3,3	13,8	8,1±3,78	0,9	7,6	4,7±1,77	0,3	0,9	0,6±0,19	-	-	-
	Sv	8,4	19,2	12,5±2,37	65,8	75,3	71,1±2,46	0,4	2,3	0,9±0,43	2,1	7,3	5,1±1,24	0,1	0,7	0,3±0,21
	Senecio halotolérants															
	Sae	11,0	14,0	12,4±1,21	30,3	35,7	33,9±2,00	34,3	38,5	35,8±1,63	1,4	2,5	1,9±0,37	0,1	0,4	0,2±0,10
	Sc	9,3	42,2	21,7±9,2	15,5	37,2	23,1±7,00	3,2	20,0	9,4±3,2	5,5	17,6	13,1±3,20	11,4	33,3	23,8±6,30
	St	0,9	58,4	33,1±13,5	5,6	28,1	13,8±5,1	-	8,5	3,2±2,60	0,5	41,3	10,5±14,1	15,6	64,9	34,0±14,7

a: Familles de composés étudiées: MH: Monoterpènes hydrocarbonés; SH: Sesquiterpènes hydrocarbonés; OH: Composés hydrocarbonés non terpéniques; SO: Sesquiterpènes oxygénés; OO: Composés oxygénés non terpéniques
b: Espèces étudiées: Sa: *Senecio angulatus* ; Si: *Senecio inaequidens* ; Sli: *Senecio lividus* ; Ssp: *Senecio serpentinicola* ; Sv: *Senecio vulgaris* ; Sae: *Senecio aquaticus* ; Sc: *Senecio cineraria* ; St: *Senecio transiens*

D'un point de vue taxonomique, il est nécessaire de préciser qu'au sein du genre *Senecio* ; les espèces *angulatus*, *inaequidens*, *aquaticus* et *cineraria* appartiennent à la section *Jacobea* alors que les espèces *vulgaris* et *lividus* se rassemblent dans la section *Senecio*

(Pelser *et al.*, 2002). *S. transiens* et *S. serpentinicola* seraient à rapprocher de la section *leucanthimifolius* (Jeanmonod, 2001). La distribution en projection des espèces (Figure III.6), montre que les échantillons de *S. lividus* et *S. vulgaris* ou encore *S. serpentinicola* et *S. transiens* sont très éloignés alors qu'ils sont taxonomiquement voisins. Force est de constater que l'approche chimiotaxonomique issue des constituants des huiles essentielles est en désaccord avec les classifications taxonomiques établies au sein du genre *Senecio*. Toutefois, cette étude apporte quatre enseignements intéressants au regard de la complexité taxonomique du genre *Senecio* :

1. les individus de *S. lividus* et *S. vulgaris* sont deux espèces connues pour participer à des phénomènes d'introgression/hybridation à l'origine de confusion d'identification (Jeanmonod *et al.*, 2004). En effet, des erreurs d'identification notifiées dans des planches et herbiers attestent du degré de mimétisme de ces deux espèces (Jeanmonod *et al.*, 2004). L'étude chimique permet de différencier sans ambiguïté ces deux espèces : *S. lividus* est riche en monoterpènes hydrocarbonés tandis que *S. vulgaris* présente une composition dominée par les sesquiterpènes hydrocarbonés.
2. les individus de *S. serpentinicola* et *S. transiens*, deux espèces endémiques connues pour provenir d'un ancêtre commun (Jeanmonod, 2003) sont également clairement distinguer d'un point de vue chimique. *S. serpentinicola* produit une huile essentielle très riche en composés hydrocarbonés alors que les huiles essentielles de *S. transiens*, sont dominées par les composés oxygénés non terpéniques. Signalons que 36 composés sont communs aux deux huiles essentielles, il s'agit là du plus fort taux de similitudes inter-espèces que nous avons rencontré sur l'ensemble du genre *Senecio*. Cela laisse à penser que même si les deux espèces ne produisent pas des compositions chimiques totalement convergentes, il existe néanmoins des voies métaboliques communes liées à une ancienne parenté.
3. le regroupement d'échantillons établi par l'analyse statistique nous permet de distinguer clairement les espèces dites halotolérantes du genre *Senecio*, à savoir *S. aquaticus*, *S. erraticus*, *S. transiens* et *S. cineraria* (Groupe 1) ; des espèces plus « terrestres » à savoir *S. vulgaris*, *S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. serpentinicola* et *S. lividus* (Groupe II). Les premières produisent des huiles essentielles riches en composés non terpéniques alors que les secondes produisent des échantillons dominés par les composés

terpéniques. Cette tendance semble se confirmer pour d'autres espèces du genre *Senecio* originaires de contrées diverses. Ainsi *S. coincyi* d'Espagne, *S. congestus* des Pays-Bas et *S. giganteus* d'Algérie, trois espèces halotolérantes présentent des taux en composés non terpéniques très élevés (25,2-52,3%) (**Tableau III.2**).

4. A l'exception de *S. transiens*, tous les autres taxons présentent une faible variabilité intraspécifique pouvant présager d'une absence voir d'un faible taux d'hybridation inter-espèces. Une étude du patrimoine génétique des individus des différentes espèces du genre s'avère nécessaire pour proposer des hypothèses en termes d'éventuelles nouvelles sous-espèces, variétés ou écotypes au sein de ce taxon.

A ce stade de notre travail, il apparaît que la production de métabolites secondaires semble être corrélée à la nature de l'habitat dans lequel les espèces de *Senecio* se développent. Dans ce contexte, nous nous proposons d'examiner la variabilité intraspécifique des huiles essentielles en fonction du polymorphisme morphologique des taxons et des conditions pédoclimatiques du biotope. A l'exception de *S. aquaticus* et *S. inaequidens* (dont les distributions géographiques sont trop restreintes pour envisager une étude statistique), nous avons caractérisé la diversité chimique des huiles essentielles de chaque espèce.

III.2.3.2 Etude de la variabilité chimique intraspécifique en fonction du biotope

A. Diversité morphologique et chimique de *S. vulgaris* et *S. lividus*.

Les travaux menés sur *S. vulgaris* et *S. lividus* illustrent l'influence des caractéristiques du biotope sur la morphologie des taxons et sur la production des métabolites secondaires par la plante. Ces deux espèces sont connues pour présenter un fort degré de polymorphisme (Jeanmonod *et al.*, 2004). De plus, possédant le même nombre de chromosome, une mixité génétique par hybridations serait possible entre les deux espèces et pourrait être à l'origine de ce polymorphisme. D'après *Flora Europea* (Tutin *et al.*, 1956), *S. vulgaris* existe sous la forme de deux sous-espèces appelées *S. vulgaris* ssp. *vulgaris* et *S. vulgaris* ssp. *denticulatus* qui affectionnent respectivement les terrains rudéraux anthropiques et les terrains sableux des arrières plages. Cependant, Jeanmonod *et al.* (2004) ne considèrent pas cette subdivision de *S. vulgaris* en Corse ; les auteurs font simplement état d'un polymorphisme morphologique entre les spécimens poussant à l'intérieur des terres et ceux définis comme littoraux). Ils précisent que les deux écotypes de *S. vulgaris* se distinguent par leur taille et le nombre des bractéoles

triangulaires de couleur noires situées à la base des capitules. *S. lividus* présente également un polymorphisme marqué s'exprimant au niveau de la taille et de la structure des fleurs (Jeanmonod *et al*, 2004). *S. vulgaris* est très souvent associée à *S. lividus* en particulier dans les zones littorales. Toutefois, ce dernier se distingue de *S. vulgaris* par la présence de fleurs ligulées et par le faible nombre de bractées incolores (3-5).

a) *Senecio vulgaris*³

Comme indiqué dans la partie précédente, les huiles essentielles de *S. vulgaris* sont dominées par les sesquiterpènes hydrocarbonés ; nous pouvons notamment citer l' α -humulène (47,6-59,7%), l'*(E)*- β -caryophyllène (1,3-8,9%), le 7- β -silphiperfol-5-ène (0,9-4,5%) et l'*ar*-curcumène (1,2-5,9%) **Se148**. L'analyse statistique de la variabilité chimique des 30 échantillons réalisée à partir des teneurs des six constituants discriminants (α -humulène **Se140**, *(E)*- β -caryophyllène **Se131**, terpinolène **Se26**, les 7- β -silphiperfol-5-ène **Se98**, *ar*-curcumène **Se148** et le geranylinalol **Se235**) met en lumière l'existence de deux groupes notés Sv1 et Sv2 (**Figure III.7**). Les huiles essentielles des deux groupes se différencient par des taux moyens en 7- β -silphiperfol-5-ène **Se98** ($4,2 \pm 0,3$ %) et en *ar*-curcumène **Se148** ($5,5 \pm 0,3$ %) qui sont plus élevés pour les échantillons du groupe Sv2 que pour ceux du groupe Sv1 ($1,6 \pm 0,4$ % et $2,3 \pm 0,8$ %, respectivement). Cette distribution statistique des huiles essentielles s'avère corrélée à la morphologie des végétaux récoltés (**Figure III.8**) :

- le groupe Sv1 (20 échantillons) inclut tous les spécimens poussant sur les terrains rudéraux. Ces taxons se caractérisent par une grande taille (20 à 50 cm de haut) et par un nombre important de bractéoles (12 à 20) ;
- le groupe Sv2 (10 échantillons) rassemble les spécimens poussant sur terrains littoraux. Ils se différencient des précédents par une taille plus petite (10 à 20 cm de haut) et moitié moins de bractéoles (5-8). Cette observation permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle des phénomènes d'introgession existent entre *S. vulgaris* et *S. lividus* puisque cette dernière ne présente que 3 à 5 bractéoles (Jeanmonod *et al*, 2004).

³ . S. Andreani, J. Paolini, J. Costa, A. Muselli, 2014. Chemistry and biodiversity. In press

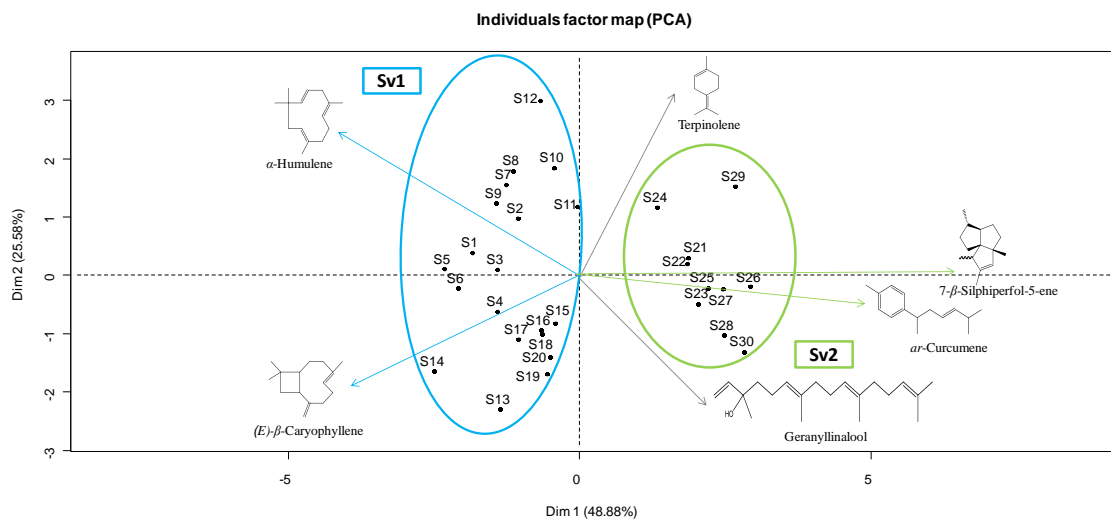
Tableau III. 10. Pourcentages des composés discriminants des huiles essentielles de *S. vulgaris*

Composés*	SV1 (S1-S20)			SV2 (S21-S30)		
	terre rudérale			sable		
	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ
Se26	3,0	6,3	4,4±0,9	3,1	6,8	5.5±1
Se98	0,9	2,4	1,6±0,4	3,6	4,5	4.2±0.3
Se131	3,1	8,9	4,7±1,5	1,3	4,6	2.8±0.9
Se140	50,0	59,2	54,4±2,9	47,6	55,1	51.2±2.4
Se148	1,2	3,7	2,3±0,8	5,2	5,9	5.5±0.3
Se235	1,0	4,1	2,3±0,9	2,1	3,9	2.8±0.5

*Composés discriminants les groupes de composition de *S. vulgaris*

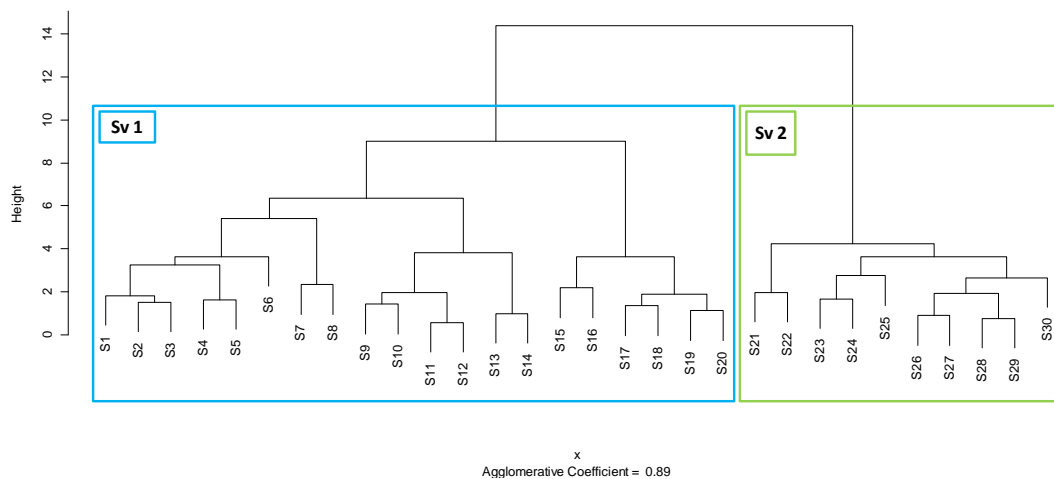
Dénominations en accord avec le **Tableau III.8**: **Se26**: terpinolène; **Se98**: 7-β-silphiperfol-5-ène;

Se131: (E)-β-caryophyllène; **Se140**: α-humulène; **Se148**: ar-curcumène; **Se235**: géranyllinalol



a)

Dendrogram of agnes(x = x, metric = "euclidean", stand = T, method = "ward")



b)

Figure III.7 : Analyses statistiques des différents échantillons d'huiles essentielles de *S. vulgaris*
a) analyse en composantes principales (ACP) ; b) dendrogramme (CAH)

S1-S30 : Lieux de récoltes cf Annexe12 ; Composés discriminants : α-humulène **Se140**, (E)-β-caryophyllène **Se131**, terpinolène **Se26**, les 7-β-silphiperfol-5-ène **Se98**, ar-curcumène **Se148** et le geranylinalol **Se235**



Figure III.8 : Illustration des différences morphologiques observées pour *S. vulgaris* L. de Corse.
a : Spécimen de *S. vulgaris* récoltés sur terrains rudéraux,
b : Spécimen de *S. vulgaris* récoltés sur terrains sableux.

b) Senecio lividus

L'analyse des 25 échantillons d'huiles essentielles de *S. lividus* a permis d'identifier cinq composés majoritaires : l' α -phéllandrène **Se13** (10,6-34,3%), le *p*-cymène **Se15** (9,3-33,2%), le limonène **Se16** (6,0-12,7%), le nonène **Se3** (7,5-12,2%) le terpinolène **Se26** (5,1-20,4%), et l' α -pinène **Se5** (0,8-3,5%). Ces derniers ont été utilisés pour réaliser les études statistiques sur la variabilité chimique de ce taxon. Ainsi nous identifions deux groupes chimiques notés S11 et S12 (**Tableau III.11**) : sept échantillons (groupe S12) se différencient des 18 autres (groupe S11) par des taux plus élevés en *p*-cymène (24,6-33,2% contre 9,4-15,3%, respectivement). Signalons également que le groupe S11 se subdivise en deux sous-groupes notés S11a et S11b ; ces derniers se distinguent en fonction des teneurs en terpinolène (sous-groupe S11a : 18,0-20,4 % *versus* sous-groupe S11b : 5,1-8,3%). Cette répartition chimique en trois types de

population pour *S. lividus* est en accord avec les résultats énoncés par [Jeanmonond et al. \(2004\)](#) qui décrivent une diversité morphologique en fonction de l'habitat.

En effet, la diversité chimique des spécimens semble corrélée à leurs caractères morphologiques ainsi qu'aux conditions des habitats. Le groupe S11 rassemble tous les échantillons des zones littorales représentés des spécimens de grande taille (jusqu'à 1 mètre) alors que le groupe S12 regroupe les populations récoltées en altitudes moyennes (300-800m) sur des terrains rudéraux ou forestiers qui sont plus chétifs et de taille dépassant rarement les 20 cm. Au sein du premier groupe S11, nous différencions deux populations d'individus : les spécimens du sous-groupe S11a sont peu feuillus, de petites tailles et présentent des capitules de petites tailles (20-30cm) à fleurs ligulées, caractères proches de ceux de *S. vulgaris* excepté pour la présence des ligules d'une part, et ceux du sous-groupe S11b sont de plus grande taille (50-80cm), buissonnants, à capitules plus grosses et aux ligules très petites, d'autre part. Ici encore, ces observations peuvent être reliées aux processus d'introgession entre les deux espèces (*S. lividus* et *S. vulgaris*) puisqu'elles cohabitent dans certaines micro-régions. D'un point de vue chimiotaxonomique, la détermination de la composition chimique des huiles essentielles s'avère être une donnée pertinente pour différencier les individus de *S. vulgaris* et *S. lividus* présentant des habitats communs.

Tableau III.11. Pourcentages des composés discriminants des huiles essentielles de *S. lividus*

Aires de répartition	S11						S12		
	Littoraux						Moyennes altitudes		
	S11a (S1-S12)			S11b (S13-S18)			(S19-S25)		
	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ
Se3	6,2	9,7	8,5±1,2	10,1	12,2	10,7±0,8	7,5	9,0	8,4±0,5
Se5	1,0	3,5	2,5±0,8	0,8	3,2	2,2±0,9	2,7	3,4	3,1±0,3
Se13	26,1	34,3	29,9±3,2	32,2	34,3	32,9±0,8	10,6	17,6	14,1±2,5
Se15	9,3	13,8	12,0±1,6	12,3	15,3	14,0±1,3	24,6	33,2	28,9±3,2
Se16	6,0	10,8	8,0±1,6	8,3	12,7	9,3±1,7	9,3	12,5	11,1±1
Se26	18,0	20,4	19,0±0,7	5,1	8,3	6,7±1,1	10,1	15,4	13,0±2,2

*Composés discriminants les groupes de composition de *S. lividus*

Dénomination en accord avec le **Tableau III.8**: **Se3**: nonène; **Se5**: α-pinène; **Se13**: α-phellandrène; **Se15**: p-cymène; **Se16**: limonène; **Se26**: terpinolène

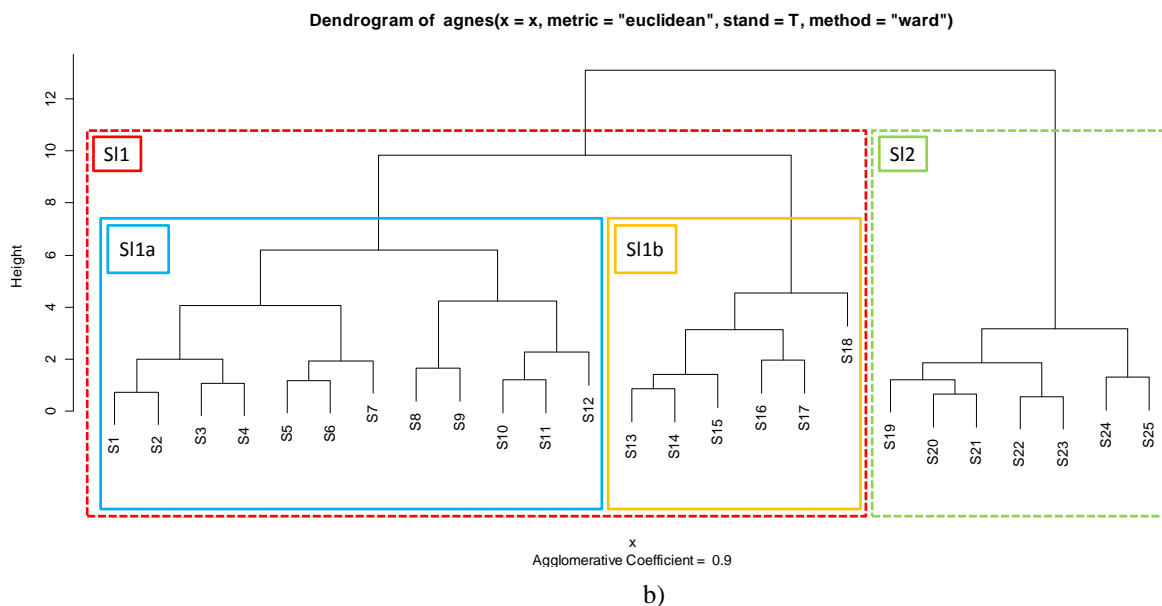
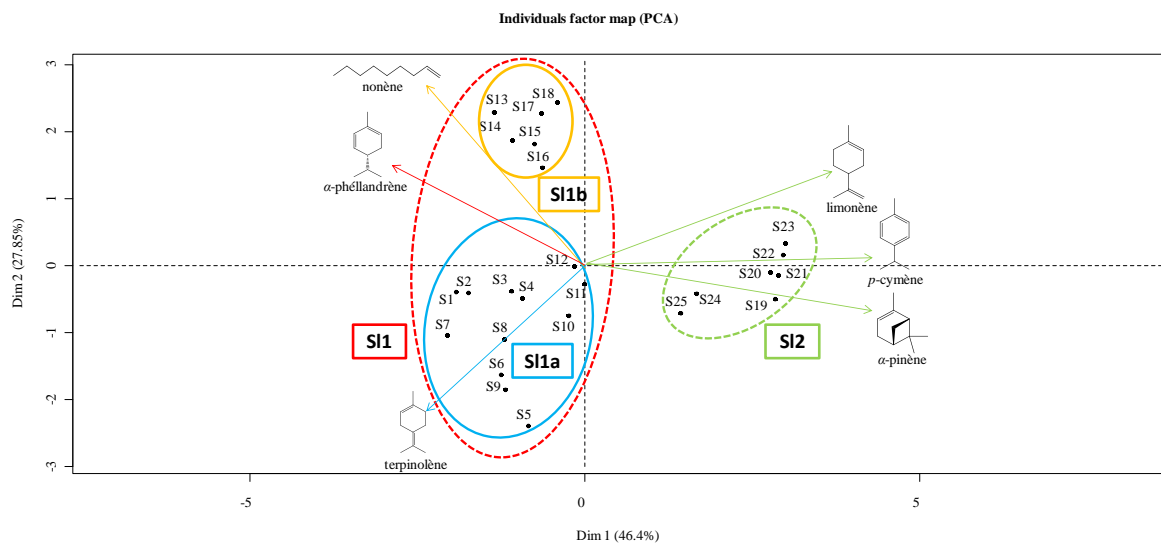


Figure III.9: Analyses statistiques des différents échantillons d'huiles essentielles de *S. lividus*
 a) analyse en composantes principales (ACP) ; b) dendrogramme
 S1-S25 : Lieux de récolte cf **Annexe 12** ; Composés discriminants le nonène **Se3**,
 l' α -pinène **Se5**, l' α -phéllandréne **Se13**, le p-cymène **Se15**, le limonène **Se16**,
 le terpinolène **Se26**

B. Diversité morphologique et chimique de *S. serpentinicola* et *S. transiens*

Cette partie de notre étude concerne deux espèces de *Senecio* endémiques de Corse : *S. serpentinicola* et *S. transiens*. En 2003, Jeanmonod a émis l'hypothèse que ces deux taxons étaient issus d'un même ancêtre sur la base de leurs caractères morphologiques respectifs. Il précise également que la différenciation des espèces s'est réalisée suite à une adaptation progressive aux habitats d'implantation.

a) *Senecio serpentinicola*

L'espèce se présente sous la forme de petits pieds de 4 à 15 cm maximum, d'aspect très frêle et peu feuillus. Ces derniers se développent à flanc des serpentines schisteuses de moyenne altitude, exclusivement dans le massif du Tenda et dans le défilé de l'Inzecca (**Figure III.12**). Ces deux massifs sont éloignés de presque 60 km et aucune autre population de *S. serpentinicola* n'a été observée à ce jour. La caractérisation chimique semble confirmer l'existence de deux populations ayant subi une évolution différente suite à un isolement géographique lié au relief montagneux. En effet, l'analyse des 12 échantillons de *S. serpentinicola* a permis d'identifier le *p*-cymène **Se15** (21,3–29,4%), le myrcène **Se11** (10,2–13,8%), le limonène **Se16** (14,3–21,2%) et le terpinolène **Se26** (7,6–16,3%) comme composés majoritaires. Il apparaît clairement que *S. serpentinicola* produit deux types d'huiles essentielles selon la zone de prélèvement (**Tableau III.12**). Le premier groupe d'individus inclut les deux échantillons provenant du défilé de l'Inzecca qui produisent des huiles essentielles riches en limonène (17,8-21,2%) en et (*E*)- β -caryophyllène- **Se13** (16,0-17,4%) contre 14,3-15,5% et 2,4-4,3% respectivement pour les neuf échantillons provenant du Massif du Tenda.

Tableau III.12: Pourcentages des composés majoritaires des huiles essentielles de *S. serpentinicola*

		Ssp1			Ssp1		
		Massif du Tenda (S1-S9)			Défilé de l' Inzecca (S10-S12)		
		Min	Max	Moy $\pm\sigma$	Min	Max	Moy $\pm\sigma$
Composés*	Se3	4,6	7,3	5,5 \pm 0,8	2,7	3,7	3,1 \pm 0,6
	Se11	11,1	13,8	12,7 \pm 0,9	10,2	10,3	10,2 \pm 0,1
	Se15	25,3	29,4	27,8 \pm 1,4	21,3	25,1	23,5 \pm 2
	Se16	14,3	15,8	14,9 \pm 0,6	17,8	21,2	19,2 \pm 1,8
	Se26	12,3	16,3	14,5 \pm 1,5	7,6	10,1	9,0 \pm 1,3
	Se131	2,4	4,3	3,2 \pm 0,7	16,0	17,4	16,9 \pm 0,8

*Composés discriminants les groupes de composition de *S. serpentinicola*

Dénomination en accord avec le **Tableau III.8**: **Se3**: nonène; **Se11**: myrcène; **Se15**: *p*-cymène; **Se16**: limonène; **Se26**: terpinolène; **Se131**: (*E*)- β -caryophyllène

b) *Senecio transiens*

S. transiens se présente sous la forme de pieds plus ou moins crassulescents de taille variable de 5 à 40 cm de haut, présents sur une grande partie des littoraux rocheux de la Corse et parfois en arrière des plages. Elle est présente sur la côte occidentale de l'île et plus rare sur la côte orientale où on ne la retrouve qu'à la pointe du Cap Corse, dans la région de Porto-Vecchio et de Bonifacio. Elle est totalement absente des littoraux sableux de la plaine orientale (Jeanmonod *et al.*, 2004). C'est une plante totalement inféodée aux zones fortement soumises aux embruns, ces zones s'étendent jusqu'à 50-60 m d'altitude sur les rochers escarpés particulièrement battus par les vagues ou bien à 50-60 m de distance sur les plages et littoraux peu rocheux. Au-delà, les conditions de sécheresse et de chaleur interdisent toutes survies des pieds. On retrouve la plante sur différents types de substrats : schiste, calcaire, silice et même sur serpentine sans différences notables de phénotype. Toutefois, l'espèce est le siège d'un polymorphisme s'exprimant au niveau de la crassulescence, de la couleur et de la taille des plants (Jeanmonod, D, 2003). Un morphe à feuilles très épaisses a été rencontré à la pointe du Cap Corse (Barcaggio, Tolari, Centuri), dans les régions d'Ile-Rousse, de Porto-Vecchio, des îles Cerbicales et à Bonifacio, c'est-à-dire dans des zones violemment battues par les vagues et donc baignées par les embruns. Au contraire dans des zones plus sableuses, la distance plus grande des spécimens à l'eau, fait que l'on retrouve des individus de plus petites tailles, très chétifs et très rouges (Figure III.10).

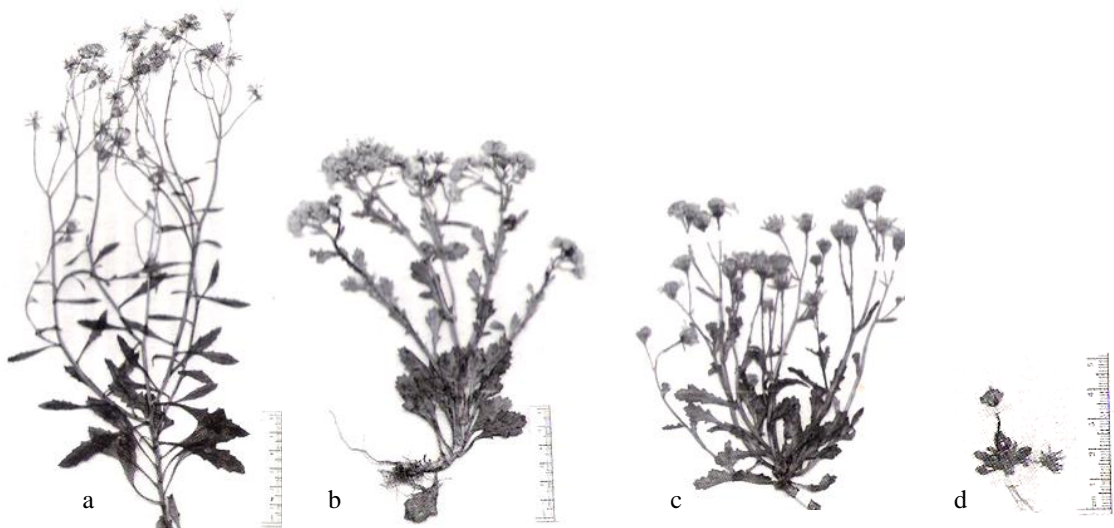


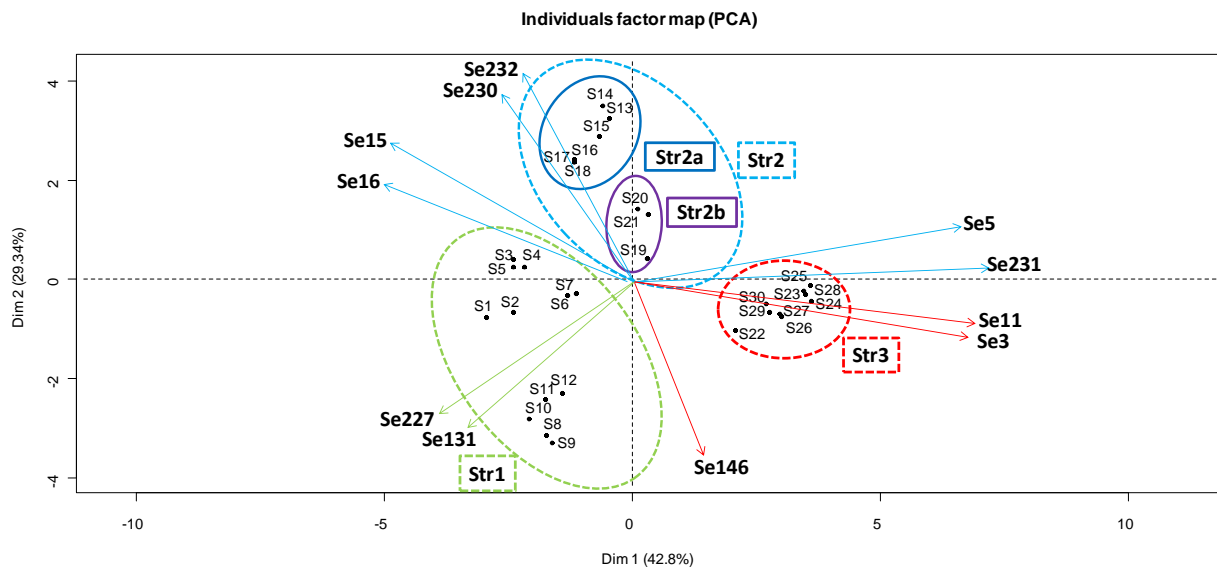
Figure III.10. Planche photographique d'échantillons de *S. transiens*.

Lieux de récoltes: a) Marine de Bussaglia (Porto), b) Pointe de la Revalatta (Calvi), c) Pointe de la Pietra (Ile-Rousse) et d) Plage de Tizzano ; (d'après Jeanmonod *et al.*, (2004), *Complément au prodrome de la Flore Corse, les Asteraceae II* p. 52).

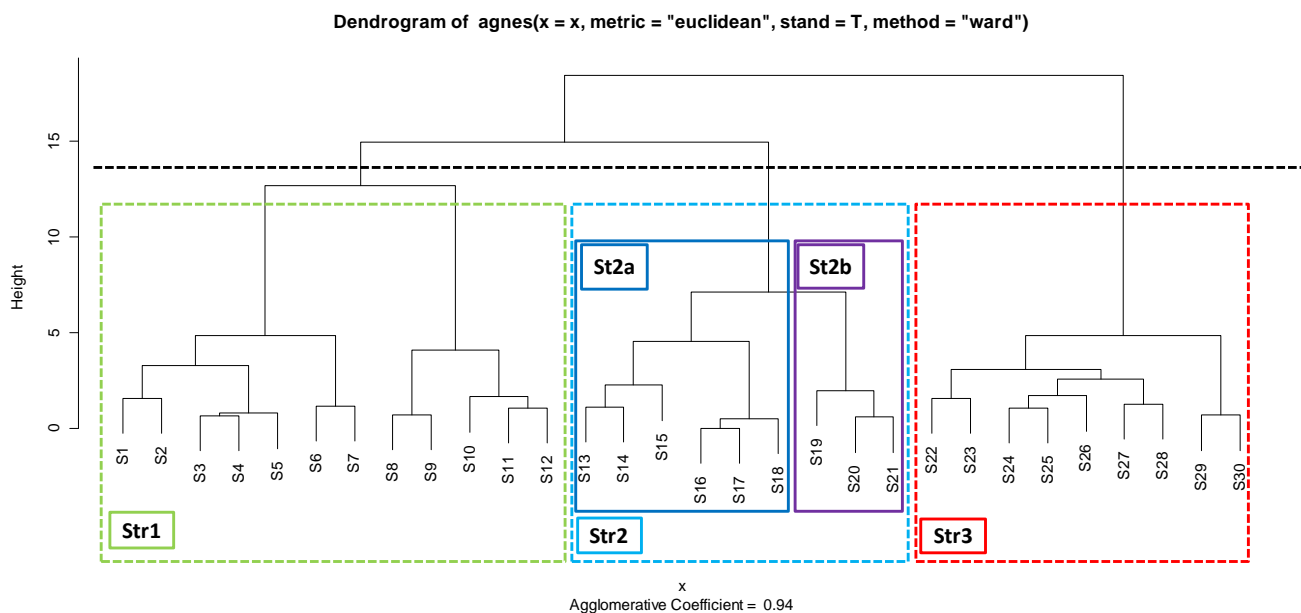
Comme nous l'a montré l'analyse inter-espèces (**Tableau III.8**), *S. transiens* présente une grande diversité chimique ; nous identifions de fortes variations qualitatives et quantitatives au niveau des constituants majoritaires, comme pour le 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone **Se227** (0,0-63,3%), le 8-acétoxybisabolène-1,9-diol **Se230** (0,0-25,9%), l'oxyde d'acétoxybisabolène **Se232** (0,0-20,49%) ou encore l'euparine **Se231** (0,0-33,2%). L'analyse statistique de la variabilité chimique des 30 huiles essentielles de *S. transiens* a été réalisée sur la base des 11 composés discriminants suivants : nonène **Se3**, α -pinène **Se6**, myrcène **Se11**, *p*-cymène **Se15**, α -phellandène **Se13**, (*E*)- β -caryophyllène **Se141**, γ -curcumène **Se146**, 3-isopent-2-ényl-4-méthoxyacétophénone **Se227**, 8-acétoxybisabolène-1,9-diol **Se230** l'euparine **Se231** l'oxyde d'acétoxybisabolène **Se232** (**Tableau III.13**). L'examen des représentations spatiales des échantillons (ACP et CAH) a conclu à une différenciation en trois groupes notés Str1-Str3. Le groupe Str1 réunit les douze échantillons possédant majoritairement l'acétophénone **Se227** (32,2-63,3%) alors que le groupe Str2 rassemble les neuf huiles essentielles ayant les deux dérivés bisabolane (**Se230** et **Se232**) et enfin, le groupe Str3 regroupe les neuf échantillons présentant les taux les plus élevés en euparine **Se231** (18,2-33,2 %), α -pinène **Se5** (5,3-8,3 %), myrcène **Se11** (11,3-16,3 %) et nonène **Se3** (12,3-29,5%).

Cette variabilité chimique des huiles essentielles analysées semble liée au polymorphisme morphologique de l'espèce (**Figures III.10 et III.11**). En effet, le groupe Str1 réunit les échantillons issus de spécimens à forte crassulescence, de taille moyenne et arborescents (10 à 20 cm) alors que le groupe Str2 rassemble les plantes élancées de grande taille (20 à 30 cm) récoltées entre Girolata et Cargèse d'une part (sous-groupe Str2a), et celles d'aspect intermédiaire récoltées à Calvi et à la pointe de la Revelatta (sous-groupe Str2b), d'autre part. Enfin, le groupe Str3 inclut l'ensemble des échantillons de petites tailles (4 à 8cm), d'aspects chétifs et poussant en arrière plage.

S'agissant d'une espèce endémique du continuum Corso-Sarde, il apparaît intéressant d'envisager une étude des spécimens de *S. transiens* originaires de Sardaigne.



a)



b)

Figure III.11 : Analyses statistiques des différents échantillons d'huiles essentielles de *S. transiens* a) analyse en composantes principales(ACP) ; b) dendrogramme S1-S30 :Lieux de récoltes Cf **Annexe 12** ; Composés discriminants : nonène **Se3**, α -pinène **Se5**, myrcène **Se11**, α -phellandrène **Se13**, p-cymène **Se15**, , (E)- β -caryophyllène **Se131**, γ -curcumène **Se146**, 3-isopent-2-ényl-4-méthoxyacétophénone **Se227**, 8-acétoxybisabolène1,9-diol **Se230** l'euparine **Se231**, l'oxyde d'acétoxybisabolène **Se232**

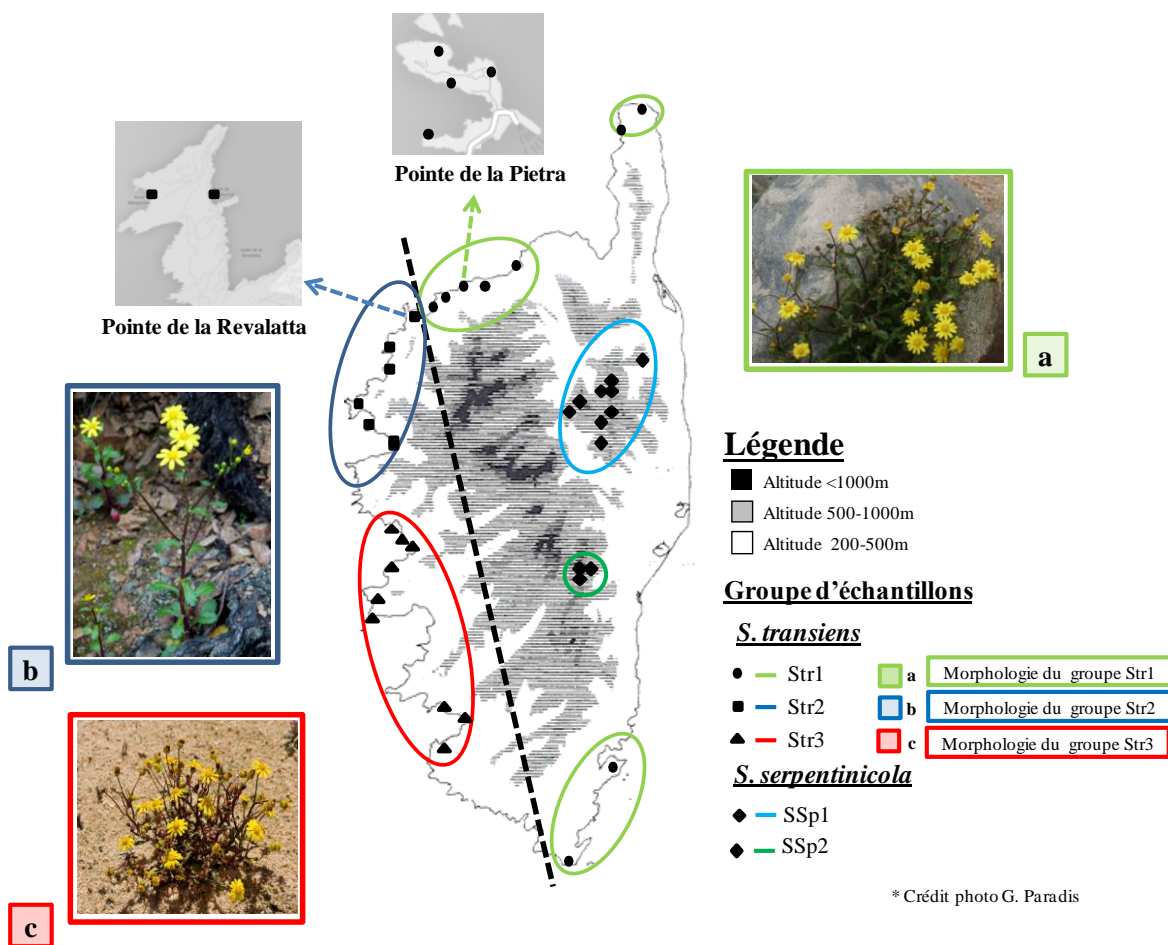


Figure III.12 : Répartitions géographiques des échantillons de *S. transiens* et *S. serpentinicola*

Tableau III. 13: Pourcentages normalisés des variables discriminantes des huiles essentielles de *S. transiens*

	Str1 (S1-S12)			Str2 (S13-S18)			Str2b (S19-S20)			Str3 (S21-S30)		
	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ
Se3	-	3,3	1,6±1,2	0,5	1,1	0,8±0,3	3,8	4,2	4,1±0,2	4,3	8,3	6,4±1,2
Se5	-	5,3	2,4±1,9	4,9	6,7	6±0,7	7,4	9,4	8,7±1,2	11,3	16,3	14,3±1,8
Se11	-	5,4	1,1±1,9	1,8	9,2	6,4±3,0	9,2	9,4	9,3±0,1	12,3	29,5	23,1±6,8
Se13	0,2	12,3	6,9±5,1	6,6	9,9	7,8±1,1	0,2	0,3	0,2±0,1	0,6	2,6	1,2±0,6
Se15	-	14,3	7,1±4,9	6,6	9,9	7,8±1,1	6,9	7,4	7,2±0,3	1,6	4,8	2,9±1,3
Se131	0,9	4,3	2,7±1,1	0,2	1,4	0,4±0,5	0,5	0,5	0,5±0	0,7	3,2	1,4±0,8
Se146	0,1	14,9	5,3±5,4	2,2	4,6	3,4±1,2	3,0	3,0	3,0±0	2,5	9,5	5,3±2,5
Se227	32,2	63,3	46,9±11,4	-	-	-	14,3	26,7	19,2±6,6	0,1	3,2	1,6±0,8
Se230	-	-	-	13,53	25,83	18,3±5,2	6,8	17,9	13,8±6,1	-	-	-
Se231	-	3,5	1,1±1,2	0,2	20,49	8,4±9,2	0,4	0,5	0,5±0,1	16,4	33,2	26,8±6,4
Se232	-	-	-	18,48	27,9	21,9±3,9	3,0	7,6	5,6±2,4	-	-	-

* Composés discriminants les groupes de composition de *S. transiens*

Dénomination en accord avec le Tableau III.8: Se3: nonène; Se5: α -pinène; Se11: myrcène; Se13: α -phellandène; Se15: p -cymène;

Se131: (E)- β -caryophyllène; Se15: p -cymène; Se131: (E)- β -caryophyllène; Se146: γ -curcumène;

Se227: 3-isopent-2-ényl-4-méthoxyacétophénone; Se230: 8-acétoxybisabolène-1,9-diol; Se231: euparine;

Se232: l'oxyde d'acétoxybisabolène

C. Variabilité chimique intraspécifique de *Senecio cineraria*

S. cineraria (Cinéraire maritime) se présente dans la nature sous l'aspect d'un arbrisseau argenté pouvant atteindre jusqu'à 1 m de haut. Ses tiges de couleur grise de 30 à 80 cm de long se terminent, entre mai et juillet, par des capitules de couleur jaune disposées en corymbe de 3-5 fleurs. C'est une plante dite serpenticole et halotolérante dont les racines sont implantées sur les falaises et les roches directement exposées aux embruns marins (Jeanmonod & Gamisans, 2007). En Corse, elle se développe sur la quasi-totalité des littoraux rocheux, à savoir dans le Cap Corse et dans l'extrême Sud au voisinage de Porto-Vecchio et Bonifacio (Jeanmonod *et al.*, 2004). L'étude de la variabilité chimique a porté sur 40 huiles essentielles obtenues à partir de végétaux poussant à l'état spontané dans des localités réparties sur l'ensemble du territoire insulaire. L'analyse des échantillons a permis de répertorier 114 composés, parmi lesquels le nonène **Se3** (0,3-12,7 %), l' α -pinène **Se5** (1,3-19,4 %), l'(E)- β -ocimène **Se19** (2,5-19,6 %), l'albène **Se44** (0,2-14,9 %), l'hexanoate d'hexyle **Se108** (4,3-19,8 %) et le germacrène-D **Se153** (1,5-10,2%) ont été identifiés comme composés principaux. Les analyses statistiques réalisées sur la base des pourcentages normalisés de ces six constituants majoritaires ont mis en évidence une distribution des échantillons en trois groupes notés Sci1 à Sci3 (**Tableau III.14** et **Figure III.13**) :

- le groupe Sci1 (14 échantillons) est divisé en 2 sous-groupes. Il réunit les huiles essentielles caractérisées par les teneurs maximales en germacrène-D **Se143** (6,3-10,2%) suivi de l'hexanoate d'hexyle **Se108** (10,8-13,1%) dans le sous-groupe Sci1a, et du nonène **Se3** (5,3-6,3%) dans le sous-groupe Sci1b ;
- le groupe Sci2 (19 échantillons) est également divisé en deux sous-groupes. Il rassemble les huiles essentielles les plus riches en hexanoate d'hexyle **Se108** (11,2-19,8%) et en l'albène **Se44** (11,2-19,8%) dans le sous-groupe Sci2a alors que ces deux composés sont accompagnés de l' α -pinène **Se5** (10,7-19,3%) et du nonène **Se3** (7,3-12,7 %) dans le sous-groupe Sci2b ;
- le groupe Sci 3 (7 échantillons) présente les teneurs en α -pinène **Se5** (10,7-19,3%) et (E)- β -ocimène **Se19** (12,2-19,6%) les plus élevées.

Cette distribution statistique permet d'établir une corrélation directe entre la production de métabolites secondaires et la nature des roches sur lesquelles la plante est directement racinée (**Figure III.14**). En effet, nous remarquons que :

- les spécimens du premier groupe (Sci1) se retrouvent uniquement sur sols schisteux. La discrimination en deux sous-groupes s'explique par la nature du schiste, bleu à dominante glaucophane pour les échantillons du sous-groupe Sci1a, et vert chondritique pour les ceux du sous-groupe Sci1b.
- les populations du deuxième groupe (Sci2) se distribuent sur sols granitiques. Les échantillons appartenant au sous-groupe Sci2a proviennent d'affleurements à plutonisme magnésio-potassiques tandis que ceux du sous-groupe Sci2b sont issus d'affleurement à plutonisme calco-alcalin.
- le dernier groupe (Sci3) regroupe les plants qui se développent sur les roches calcaires.

Tableau III.14. Pourcentages des composés discriminants des huiles essentielles de *S. cineraria*

		Composés discriminants *														
		Roches Schisteuses (Sci1)						Roches granitiques (Sci2)						Sci3		
		Sci1a (S1-S7)			Sci1b			Sci2a			Sci2b					
		Schiste bleu			Schiste vert			Plutonisme magnésio-potassique			Plutonisme calco-alcalin			Calcaire		
		Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ	Min	Max	Moy±σ
Composés*	Se3	0,3	4,2	2,3±1,6	5,3	6,3	5,9±0,4	2,0	5,9	4,6±1	7,3	12,7	9,4±1,9	6,5	10,5	7,9±1,4
	Se5	1,3	4,5	2,5±1,4	3,8	6,3	4,9±0,8	3,2	7,3	6±1,3	8,9	12,1	10,6±1,3	10,7	19,3	14,8±3,1
	Se19	2,7	7,1	5,6±1,4	3,2	11,4	4,9±3,2	2,5	10,6	4,1±2,6	3,4	6,4	4,9±1,0	12,2	19,6	16,4±2,7
	Se44	0,2	3,2	1,3±1,0	0,2	0,6	0,4±0,1	11,4	14,9	12,9±0,9	5,1	11,1	7,3±3,0	0,4	3,3	1,7±1,1
	Se108	10,8	13,1	12,1±0,8	5,0	6,7	5,7±0,6	11,2	14,3	12,5±0,8	11,3	19,8	15,7±3,4	4,3	10,2	6,1±2,0
	Se153	6,3	10,2	7,2±1,4	6,5	7,1	6,7±0,2	1,5	3,4	1,7±0,5	3,2	4,3	3,6±0,5	7,6	10,0	8,8±0,9

* Pourcentages normalisés des variables discriminantes des huiles essentielles de *S. cineraria*

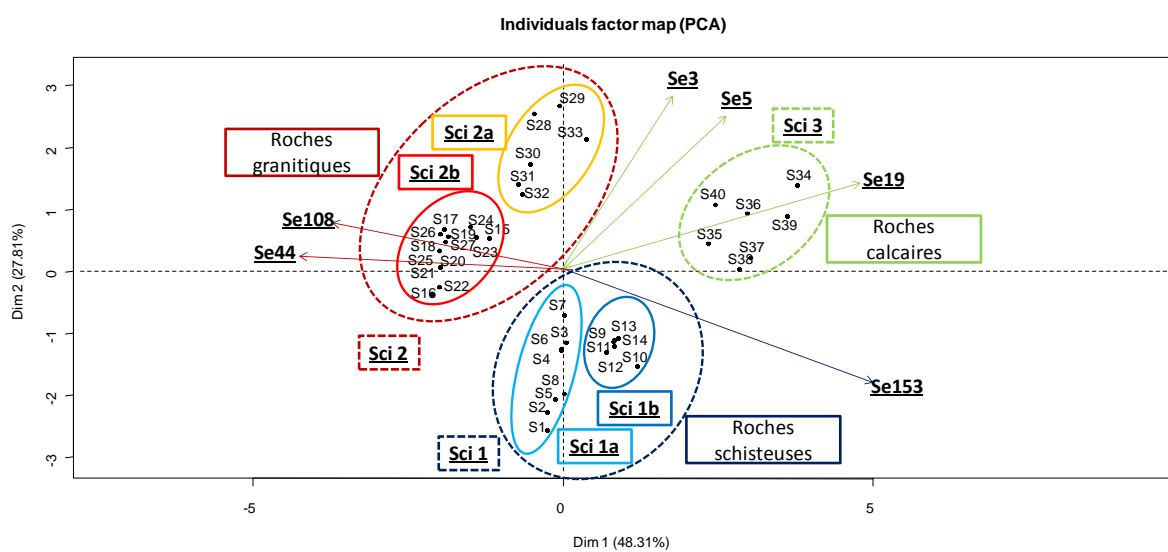
Dénomination en accorde avec le Tableau III.8: **Se3**: nonène; **Se5**: α-pinène; **Se19**: (E)-β-ocimène; **Se44**: albène; Se108: hexanoate d'hexyle;

Se153: germacrène-D

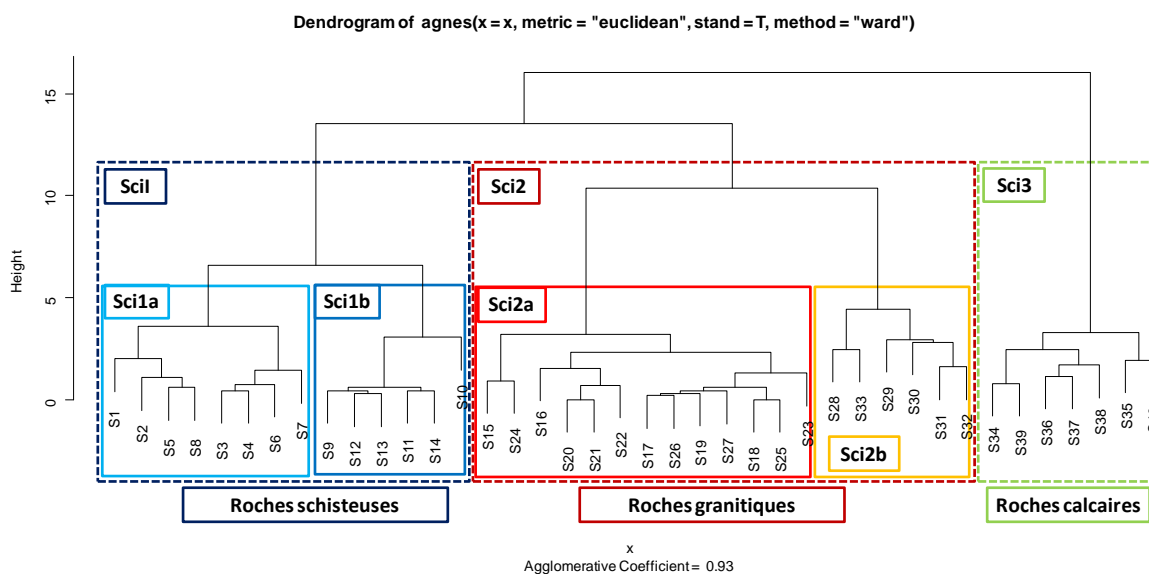
L'influence de la composition minérale des sols sur la production des métabolites secondaires a notamment été mise évidence par [Bianchini et al., \(2009\)](#) pour l'espèce *Helichrysum italicum* et par [Duarte et al. \(2009\)](#) pour *Mycaria cauliflora*. Les auteurs ont montré que le taux d'un ou plusieurs éléments inorganiques pouvait intervenir dans la biosynthèse des métabolites et ainsi favoriser la production d'un composé ou d'une famille de composés. Les variations d'apports minéraux (calcium, potassium, magnésium, fer,...) en fonction des habitats pourraient donc être à l'origine de la variabilité chimique des huiles

essentielles de *S. cineraria*. Ainsi, il semblerait que sur roches schisteuses la plante produise préférentiellement des sesquiterpènes hydrocarbonés (notamment du germacrène-D **Se153**) tandis que, sur roches granitiques la production de composés non terpéniques (hexanoate d'hexyle **Se108** et nonène **Se3**) serait favorisée. Enfin, la production de monoterpènes hydrocarbonés (α -pinène **Se5** et (E)- β -ocimène **Se19**) apparait prépondérante sur roche calcaire.

Afin de valider ces hypothèses, il serait bon de procéder à des analyses inorganiques des sols mais aussi à celle des pieds étudiés afin d'examiner l'influence qualitative et quantitative des minéraux sur la biosynthèse des métabolites secondaires par la plante.



a)



b)

Figure III.13 : Analyses statistiques des différents échantillons d'huiles essentielles de *S. cineraria* a) analyse en composantes principales(ACP) ; b) dendrogramme

S1-S40 : Lieux de récoltes Cf *Annexe12* ; Composés discriminants : Se3 (0,3-12,7 %), l' α -pinène Se5 (1,3-19,4 %), l'*(E)*- β -ocimène Se19 (2,5-19,6 %), l'albène Se44 (0,2-14,9 %), l'hexanoate d'hexyle Se108 (4,3-19,8 %) et le germacrène-D Se153 (1,5-10,2%)

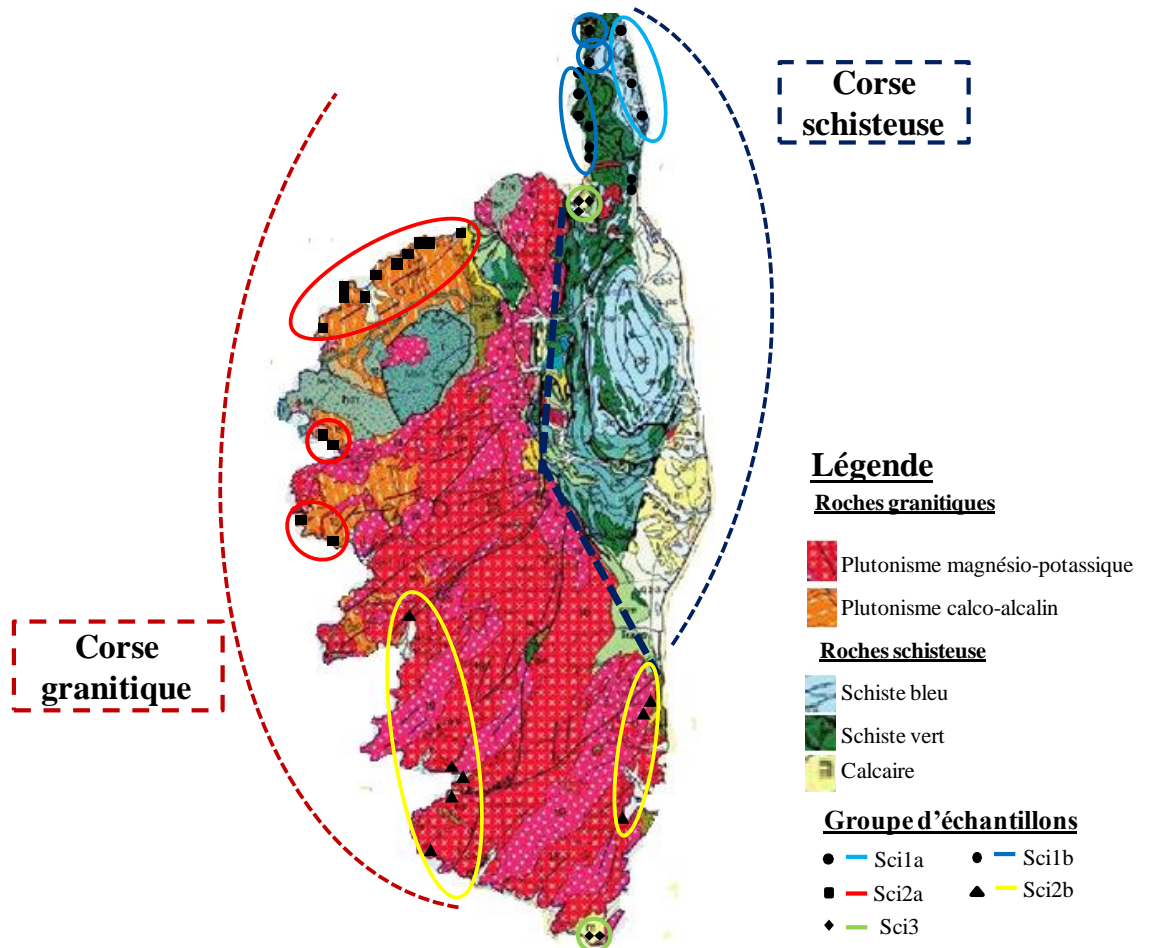


Figure III. 14 : Répartition géographique et géologique des échantillons des huiles essentielles de *S. cineraria*.

D. Variabilité chimique intraspécifique de *Senecio angulatus*

Senecio angulatus est une plante native d'Afrique du Sud ; elle est considérée comme envahissante et dangereuse dans plusieurs pays et particulièrement en Australie (Muyt, 2001), en Nouvelle Zélande (Muyt, 2001) et en France métropolitaine (Jeanmonod & Schlüssel, 2006). *S. angulatus* a été observé en Corse pour la première fois en 1957 sur la côte occidentale au Sud, à Ajaccio, puis en 1974 au Nord à Calvi. Il faudra néanmoins attendre 1984 pour qu'elle soit rapportée sur la côte orientale à Bastia (Jeanmonod & Schlüssel, 2006).

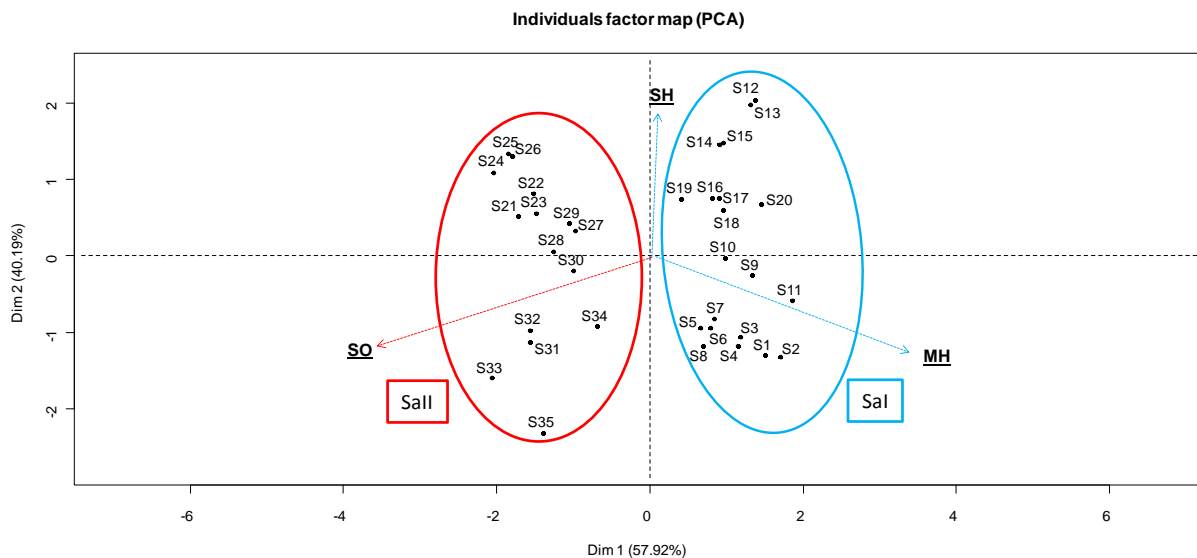
Dès lors, elle ne cessera de prospérer le long du littoral si bien qu'en 1996 et 2004 on dénombrait neuf et onze points d'implantation, respectivement. Depuis aucune nouvelle signalisation n'a été réalisée.

Au cours de notre campagne d'échantillonnage réalisée en 2013, nous avons répertorié 35 sites de prélèvements repartis sur le littoral insulaire. L'analyse des huiles essentielles correspondantes a permis d'identifier l' α -pinène **Se5** (6,1-16,1%), le germacrène-D (3,0-5,5%), le viridiflorol **Se190** (7,7-9,4%), le camphène **Se6** (3,2-8,3%), le β -pinène **Se9** (8,1-14%) et le limonène **Se16** (10,2-13,5%) comme composés majoritaires (**Tableau III.15**). Les analyses statistiques ont été effectuées à partir des proportions des trois familles chimiques les plus représentées (**Figure III.15**) à savoir les monoterpènes et sesquiterpènes hydrocarbonés (MH et SH, respectivement) et les sesquiterpènes oxygénés (SO). Deux types chimiques (notés SaI et SaII) ont ainsi été discriminés incluant respectivement 20 échantillons (S1-S20) et 15 échantillons (S21-S35). Ces deux groupes se distinguent par des taux en sesquiterpènes oxygénés plus élevés pour les huiles essentielles du groupe SaII (23,2-30,9%) que pour celles du groupe SaI (15,7-21,3%). Cette distribution chimique montre une corrélation directe avec la répartition géographique des échantillons (**Figure III.16**). Le groupe SaI réunit les spécimens récoltés sur la côte Est alors que SaII regroupe ceux provenant de la zone littorale Ouest. Cette répartition originale des populations peut être reliée au mode d'introduction de *S. angulatus* en Corse. En effet, deux spots d'introduction situés respectivement sur les côtes orientale et occidentale de l'île ont été décrits pour expliquer l'arrivée de l'espèce ([Jeanmonod & Schlüssel, 2006](#)). *S. angulatus* est une plante ne se développant que très rarement à des altitudes supérieures à 200 m ; elle se retrouve principalement en zone littorale et il est ainsi possible d'envisager que deux populations distinctes se soient développées de manière indépendante sur chaque face littorale de la Corse, sans jamais franchir la barrière centrale des monts.

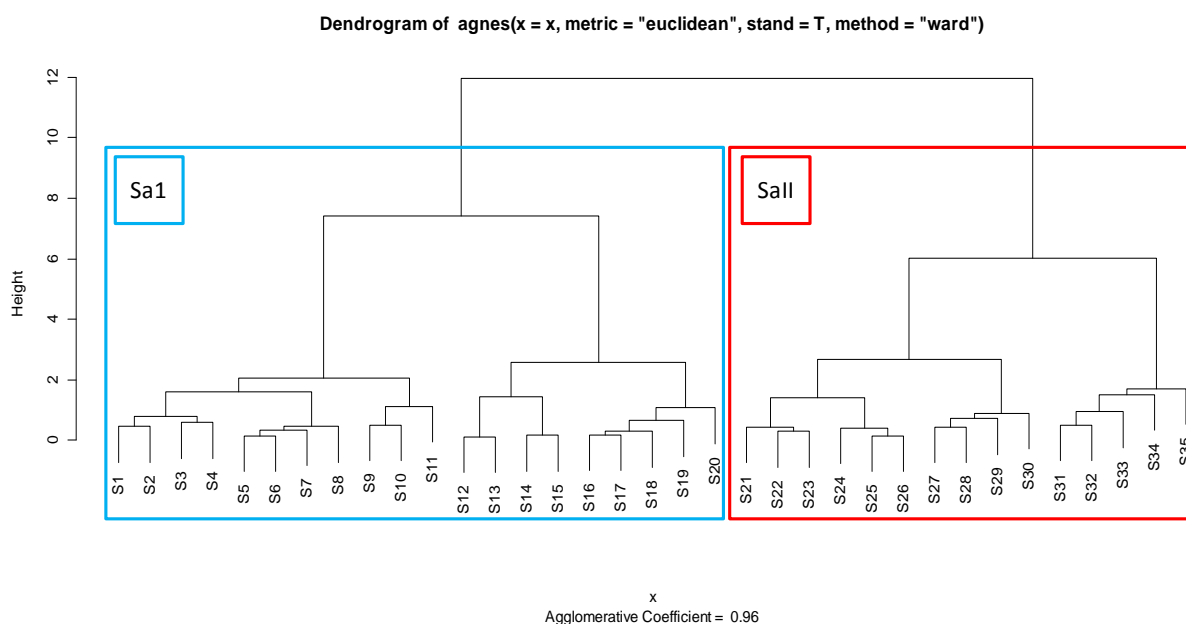
Tableau III. 15. Pourcentages des familles de composés discriminantes de *S. angulatus*

		SaI			SaII			
		Côte Occidentale (S1-S20)			Côte Orientale (S21-S35)			
Familles		Min	Max	Moy $\pm\sigma$	Min	Max	Moy $\pm\sigma$	
		MH	35,9	51,2	42,4 \pm 5,4	37,5	49,5	44,3 \pm 3,1
		SH	16,2	26,5	21,2 \pm 3,8	15,3	31,8	22,1 \pm 5,1
		SO	17,0	28,8	23,3 \pm 4,0	15,6	30,9	20,6 \pm 4,0

MH: Monoterpènes hydrocarbonés; SH: Sesquiterpènes hydrocarbonés;
SO: Sesquiterpènes oxygénés



a)



b)

Figure III.15 : Analyses statistiques des différents échantillons d'huiles essentielles de *S. angulatus* a) analyse en composantes principales (ACP) ; b) dendrogramme

S1-S35 : Lieux de récoltes Cf **Annexe 12** ; Familles de composés discriminants : MH : monoterpènes hydrocarbonés, SH : Sesquiterpènes hydrocarbonés, SO : Sesquiterpènes oxygénés

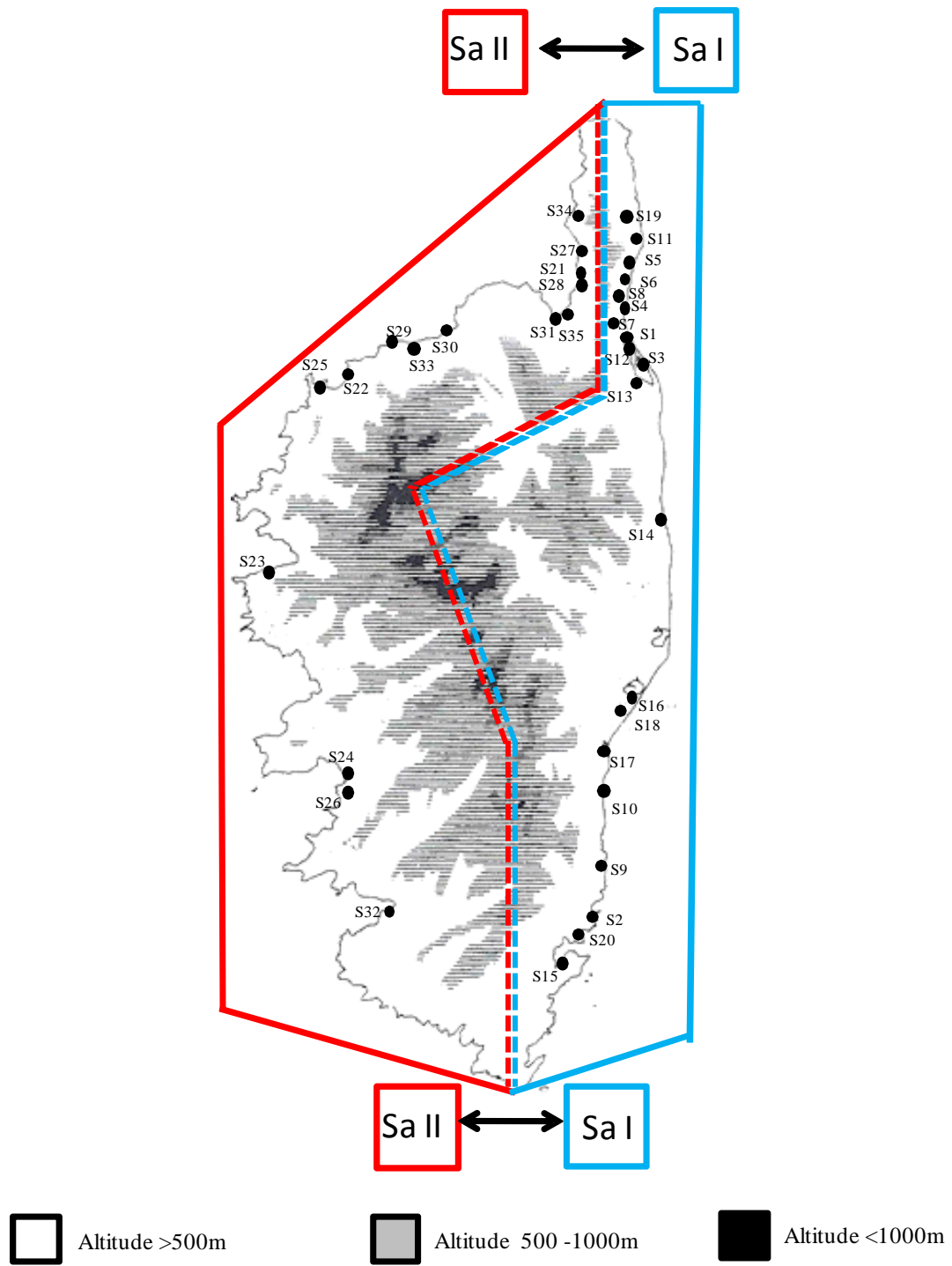


Figure III.16 : Répartition géographique des échantillons de *S. angulatus* en Corse.

III.3 Apport de l'analyse chirale à la caractérisation de la composition chimique des huiles essentielle du genre *Senecio*.

En complément de l'étude conventionnelle sur la composition chimique des huiles essentielles, nous nous sommes attachés à développer une approche originale et plutôt inédite au sein de notre laboratoire qui consiste à déterminer, par chromatographie chirale en phase gazeuse, les rapports énantiomériques des composés majoritaires des huiles essentielles. Une bonne séparation chromatographique correspond au meilleur compromis entre rapidité, sensibilité et résolution ; aussi, il est nécessaire de maîtriser les vitesses de progression des solutés mais également l'étalement des signaux observés sur le chromatogramme. Pour cela, nous nous sommes attachés à développer une méthode de CPG chirale optimisant les différents paramètres de séparation (volume d'injection, concentrations des mélanges injectés, conditions de température, débit de la fuite de l'injecteur et vitesse du gaz vecteur) afin de déterminer et quantifier les différents énantiomères des constituants majoritaires des huiles essentielles des espèces du genre *Senecio*.

III.3.1 Optimisation de la méthode

La méthode que nous avons optimisée s'inspire des conditions expérimentales pratiquées dans les travaux de CPG chirale décrits dans la littérature (Filipi *et al.*, 2006). Toutefois, elle trouve son originalité dans la constitution d'une bibliothèque de références indispensable tant à la présente étude qu'aux travaux futurs du laboratoire. L'optimisation des conditions expérimentales est basée sur l'obtention du meilleur rapport intensité du signal / résolution. Le seuil de résolution acceptable est fixé à 1,5. Le temps d'analyse n'a pas été un critère discriminant dans ce travail.

La première étape a consisté dans le choix des standards ; 35 couples d'isomères optiques ont été sélectionnés en fonction de leur disponibilité dans le commerce et de leur présence, comme composés majoritaires, dans les huiles essentielles du genre *Senecio*.

La deuxième étape a eu pour objectif de déterminer les phases stationnaires les mieux adaptées aux substrats d'études ; quatre colonnes chromatographiques (β dexsm, β dexsa, Hydrodex- β -3p, Lipodex-E) ont été choisies sur la base de leur potentiel de séparation (Bicchi *et al.*, 1999).

Dans une troisième étape, nous avons élaboré des mélanges artificiels afin de mesurer les temps de rétention de tous les énantiomères. Pour cela, nous avons choisi de réaliser des mélanges de ratio énantiomérique 70/30 afin de permettre l'identification non ambiguë des deux énantiomères. Des solutions de standards ont été constituées à cinq niveaux de concentrations différentes (2,5 ; 5,0 ; 10 ; 20 et 30 mg/ml) et six volumes d'injection différents (0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 µl) ont été testés sur les quatre phases stationnaires. Pour assurer une bonne reproductibilité, nous avons procédé à des triplicatas d'injections automatisées. Pour ce faire, la vitesse, le débit de fuite du gaz vecteur au niveau de l'injecteur et la programmation en température ont été fixés arbitrairement.

Une fois la concentration et la quantité d'injection optimales définies, c'est sur la base de la résolution obtenue que nous avons optimisé la vitesse, la fuite du gaz vecteur et la température (**Tableau III. 16 A, B, C, D**). Dans ce but, nous avons testé : - cinq vitesses de gaz vecteur (30; 45; 60; 70; 80 cm.s⁻¹) ; - six niveaux de fuite (1/15; 1/30; 1/45; 1/60; 1/70; 1/80) ; - dix conditions de température (cinq en programmation de température : températures initiales 40; 60; 80; 100; 120°C évoluant de 2°C/ mn jusqu'à 140°C puis 5°C/ mn jusqu'à 210°C et cinq isothermes : 40 ; 60 ; 80 ; 100 et 120 °C pendant 120 mn).

A titre d'exemple le **Tableau III. 16**, présente les résultats du travail d'optimisation de la séparation des deux énantiomères du limonène sur la colonne βdexsm. La meilleure séparation est obtenue pour : - une concentration du mélange des standards (+ et -) de 20 mg/ml ; - un volume d'injection de 1 µl ; - une vitesse et un niveau de fuite du gaz vecteur fixés à 45 cm.s⁻¹ et 1/15, respectivement ; - un programme de température optimal débutant à 80°C évoluant de 2°C/mn jusqu'à 140°C puis 5°C/ mn jusqu'à 210°C. Ces conditions ont permis d'observer et de séparer les deux énantiomères avec une bonne résolution (2,01).

Cette séquence analytique a été reproduite pour chaque mélange de standards d'énantiomères ; elle a permis la détermination des temps de rétention sur toutes les colonnes et la sélection des conditions optimales pour chaque molécule en vue de l'étude des huiles essentielles. L'ensemble de ces données sont regroupées dans le **Tableau III.17**.

Tableau III. 16. Séquences de détermination des paramètres optimaux pour la séparation chirale (exemple du limonène)

Tableau III. 16. A: Optimisation des concentrations des solutions et des volumes injectés

Paramètres fixés ^a				V injectés	0,1µL			0,2µL			0,5µL			1µL			2µL			3µL		
Colonne	Prog T°	Vél (cm.s ⁻¹)	Fuite	C°solution	int (Mv) ^b			int (Mv) ^b			int (Mv) ^b			int (Mv) ^b			int (Mv) ^b					
					E ⁺	E ⁻	R	E ⁺	E ⁻	R	E ⁺	E ⁻	R	E ⁺	E ⁻	R	E ⁺	E ⁻	R	E ⁺	E ⁻	R
βdexsm	A	45	1/15	2,5 mg/mℓ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	125	nd	nd	223	53	0,86	332	105	0,97	472	207	1,56
	A	45	1/15	5,0 mg/mℓ	nd	nd	nd	nd	nd	207	nd	nd	325	105	1,31	435	201	1,32	572	306	1,68	
	A	45	1/15	10 mg/mℓ	nd	nd	nd	nd	nd	315	100	0,81	378	138	1,55	526	321	1,75	631	432	1,79	
	A	45	1/15	20 mg/mℓ	162	nd	nd	232	74	0,52	551	164	1,3	625	272	2,01	778	432	1,97	925	521	1,82
	A	45	1/15	30 mg/mℓ	192	53	0,62	323	122	0,98	741	323	1,5	874	425	1,84	901	528	1,66	1072	612	1,32

Tableau III. 16. B: Optimisation de la vitesse du gaz vecteur

Paramètres fixés ^a					Tps de rétention (mn)			Largeurs des pics (s)		
Colonne	V injectés	C° (mg/mL)	Fuite	Prog T°	Vél (cm.s ⁻¹)	tr ⁻		ω ⁻		R
						tr ⁺	ω ⁺			
βdexsm	1µℓ	20	1/15	A	30	7,75	8,32	0,26	0,34	1,90
	1µℓ	20	1/15	A	45	7,74	8,26	0,21	0,31	2,01
	1µℓ	20	1/15	A	60	7,68	8,14	0,21	0,34	1,67
	1µℓ	20	1/15	A	70	7,65	8,00	0,19	0,32	1,37
	1µℓ	20	1/15	A	80	7,74	7,98	0,21	0,33	0,89

Tableau III. 16.C. Optimisation de la fuite

Paramètres fixés ^a					int (Mv)		largeurs des pics (s)		
Colonne	V injectés	C° (mg/mL)	Vél (cm.s ⁻¹)	Fuite	E-	E+	ω-	ω+	R
1µℓ	20	45	1/30	531	284	30	23	1,81	
1µℓ	20	45	1/45	425	192	29	19	1,74	
1µℓ	20	45	1/60	392	138	25	19	1,64	
1µℓ	20	45	1/70	281	91	21	12	1,41	
1µℓ	20	45	1/80	136	nd	nd	25	nd	

Tableau III. 16. D. Optimisation de la programmation de température

Paramètres fixés ^a					Programmation de température ^c				Isotherme de température ^d			
Colonne	V injectés	C° (mg/mL)	Vél (cm.s ⁻¹)	Fuite	Tps de rétention (mn)				Tps de rétention (mn)			
					T °(C°)	tr(+)	tr(-)	R	T °(C°)	tr(+)	tr(-)	R
βdexsm	1µℓ	20	45	1/15	40	9,19	9,69	1,98	40	26,31	26,91	0,83
	1µℓ	20	45	1/15	60	8,04	8,54	2,00	60	24,18	24,46	0,64
	1µℓ	20	45	1/15	80	7,60	8,10	2,01	80	9,37	-	nd
	1µℓ	20	45	1/15	100	4,31	4,41	0,92	100	2,31	-	nd
	1µℓ	20	45	1/15	120	1,91	nd	nd	120	1,93	-	nd

^a: Paramètres fixés ; V injectés: Volumes injectés en tête de colonne; C°: concentration du mélange d'énantiomère

Fuite: Fuite appliquée au début de l'analyse; A: programme de température utilisé débutant respectivement de 80°C puis 2°C /mn jusqu'à 140°C puis 5°C/mn jusqu'à 210°C; Vél: Vitesse du gaz vecteur en cm.s⁻¹

^b: Int: intensités des pics en millivolt (mV); tr: temps de rétention (+) de l'énantiomère + et (-) de l'énantiomère -

E⁺: énantiomère (+); E⁻: énantiomère (-); R: résolutions des pics ; nd: non déterminé

^c: Analyse effectuée en programmation de température débutant respectivement de 40, 60, 80, 100 et 120 °C puis 2°C/mn jusqu'à 140°C puis 5°C/ mn jusqu'à 210°C

^d: Analyse effectuée en isotherme à 40, 60, 80, 100, 120°C pdt 120mn

Tableau III. 17. Temps de rétention des 70 énantiomères de références et Résolutions calculées pour chaque couple d'énantiomère sur les 4 phases stationnaires chirales

Colonnes	βdexsm				βdexsa				Hydrodex-β-3p				Lipodex-E			
	tr(+)	tr(-)	R	Cdt	tr(+)	tr(-)	R	Cdt	tr(+)	tr(-)	R	Cdt	tr(+)	tr(-)	R	Cdt
Composés	tr(+)	tr(-)	R	Cdt	tr(+)	tr(-)	R	Cdt	tr(+)	tr(-)	R	Cdt	tr(+)	tr(-)	R	Cdt
limonène	7,74	8,26	2,01	a	-	-	-	ns	8,78	9,06	1,77	c	-	-	-	ns
α-pinène	4,49	4,36	1,51	a	-	-	-	ns	4,68	4,41	0,44	c	-	-	-	ns
camphène	5,65	5,44	1,63	a	-	-	-	ns	6,15	6,01	1,42	c	4,37	4,61	1,5	c
β-pinène	5,45	6,09	1,68	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
sabinène	5,67	5,95	1,75	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
α-phellandrène	6,72	6,52	1,91	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
carvone	-	-	-	ns	19,93	19,47	1,80	a	-	-	-	ns	14,59	14,42	0,74	c
pulégone	20,07	20,03	0,95	a	-	-	-	ns	13,89	13,95	0,25	c	-	-	-	ns
fenchone	-	-	-	ns	-	-	-	ns	7,24	6,95	1,81	c	7,26	6,98	0,92	c
menthone	-	-	-	ns	19,9	20,3	0,30	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
camphre	16,18	15,72	0,62	b	9,08	9,55	2,69	a	23,24	22,71	2,59	c	12,1	12,35	2,09	c
phényléthanol	19,84	19,15	2,82	a	23,12	22,37	1,46	a	14,23	14,41	2,51	c	21,99	21,57	1,54	c
α-terpinéol	10,78	11,23	1,52	a	21,93	22,26	1,35	a	21,73	22,4	2,68	c	-	-	-	ns
menthol	20,79	20,54	0,3	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
terpinèn-4-ol	18,15	18,87	1,51	a	21,93	22,26	2,53	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
bornéol	20,82	21,41	1,46	a	-	-	-	ns	22,73	23,27	2,45	c	22,65	22,9	1,2	c
lavandulol	15,54	14,32	3,59	a	18,74	18,84	0,58	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
acétate de menthyle	20,08	21,52	4,36	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
(trans) oxyde de rose	8,39	8,51	0,85	b	6,44	6,52	0,83	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
(cis) oxyde de rose	8,02	8,11	0,6	b	6,77	6,8	0,67	a	-	-	-	ns	6,23	6,29	0,81	c
fenchol	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	7,04	7,4	1,94	c
citronnelal	2,83	2,76	1,15	b	23,51	23,01	1,52	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
(cis) oxyde de limonène	11,34	11,53	0,7	a	13,34	13,53	0,90	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
(trans) oxyde de limonène	12,53	13,11	0,9	a	14,53	14,11	0,80	a	-	-	-	ns	-	-	-	ns
α-copaène	-	-	-	ns	-	-	-	ns	19,71	19,95	1,52	a	-	-	-	ns
α-gurjunène	-	-	-	ns	-	-	-	ns	18,95	19,00	0,41	a	-	-	-	ns
α-funébrène	-	-	-	ns	-	-	-	ns	14,23	14,32	0,56	a	-	-	-	ns
(E)-β-caryophyllène	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
α-humulène	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
germacrène-D	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
guaïol	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
α-bisabolol	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
oxyde de caryophyllène	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
époxyde d'humulène II	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
(E)-phytol	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns
sclaréol	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns	-	-	-	ns

Cdt: condition de séparation; a: 80°C puis 2°C mn jusqu'à 140°C puis 5°C/mn jusqu'à 210°C; vitesse 45mℓ/mn; fuite 1/15

b: isotherme à 100°C pendant 120 mn, vitesse 45mℓ/mn, fuite: 1/ 80; c: 40°C puis 2°C mn jusqu'à 140°C

puis 5°C/mn jusqu'à 200°C; vitesse 4,5 mℓ/mn ; rapport de division 1/15

ns: non séparé; tr: temps de rétention, (+): de l'énantiomère (+); (-): de l'énantiomère(-); R: résolution des pics

Au regard des résultats, la βdexsm semble être la phase stationnaire la mieux appropriée pour la séparation des constituants des huiles essentielles et particulièrement des monoterpènes hydrocarbonés (composés majoritaires de la plupart des huiles essentielles des *Senecio* de Corse). Les essais de séparation sur les sesquiterpènes hydrocarbonés n'ont pas permis d'obtenir des résultats probants. Seuls les énantiomères de l'α-gurjunène, l'α-funébrène et l'α-copaène ont pu être séparés à l'aide d'une Hydrodex-β-3p. Ainsi, nous n'avons pas identifié de colonne capable de séparer efficacement les sesquiterpènes hydrocarbonés tels l'α-humulène, l'(E)-β-caryophyllène et le germacrène-D (composés

majoritaires de l'huile essentielle de *Senecio vulgaris*). Dans la suite de notre travail, nous sommes donc concentrés sur six composés monoterpéniques présents dans les huiles essentielles du genre *Senecio* : le limonène, l' α -pinène, le β -pinène, le camphène, le sabinène et l' α -phellandrène.

III.3.2 Application aux huiles essentielles

Afin de garantir une identification non ambiguë des différents énantiomères en mélange, nous avons réalisé l'étude de la chiralité des huiles essentielles « collectives » des espèces du genre *Senecio* par CPG-DIF et CPG/SM. Leur quantification a été réalisée par la mesure des pourcentages normalisés des deux énantiomères par rapport à un étalon interne. L'excès énantiomérique a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$ee\% = \frac{A_e}{\sum A_e} .100$$

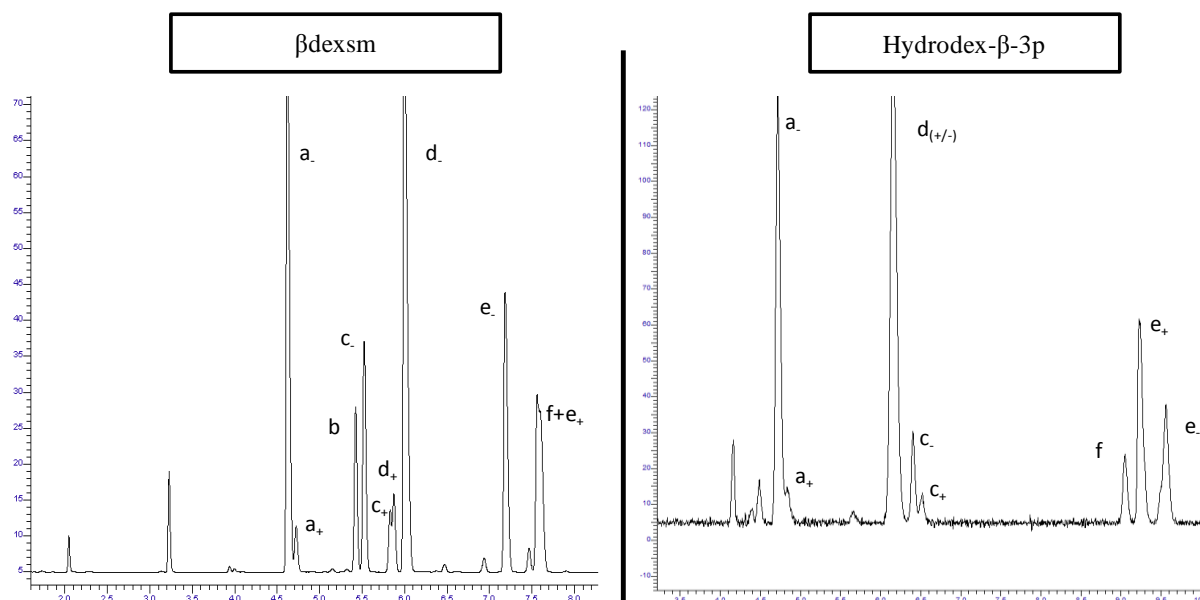
ee% : excès énantiomérique en %

A_e : Aire normalisée de l'énantiomère (+) ou (-)

$\sum A_e$: Somme des aires normalisées des deux isomères optiques

Les chromatogrammes obtenus suite à l'injection des huiles essentielles sur la colonne de type β dexsm se sont révélés complexes du fait du dédoublement des signaux. En effet, nous avons été confrontés à de nombreux problèmes de co-élutions ; à titre d'exemple, les énantiomères du limonène co-éluent avec le *p*-cymène, ceux du sabinène avec le myrcène et ceux du camphène avec le β -pinène. Nous avons alors mis en œuvre une nouvelle séparation en utilisant une autre phase stationnaire, la Hydrodex- β -3p qui permet d'optimiser les facteurs de capacité (k') des solutés en intervenant sur leurs vitesses de progression et donc de résoudre les superpositions. L'analyse conjointe sur les deux colonnes conduit à deux chromatogrammes dont les aires des signaux d'intérêts sont exploitables. L'exemple présenté dans la **Figure III.20** illustre l'utilisation conjointe des deux colonnes pour la résolution des isomères du limonène et du camphène présents dans l'huile essentielle de *S. angulatus*. Sur la colonne β dexsm, nous remarquons une co-élution entre le *p*-cymène et l'isomère (+) du limonène au temps 7,6 mn alors que les deux signaux sont résolus sur le chromatogramme obtenu avec la colonne Hydrodex- β -3p. De la même manière, nous observons une co-élution entre l'isomère (+) du camphène et l'isomère (+) du α -pinène sur la colonne β dexsm alors que

le chromatogramme avec la Hydrodex- β -3p permet de visualiser les deux signaux résolus des deux énantiomères (\pm) du camphène.



Chromatogrammes de l'huile essentielle de *S. angulatus*

Figure III. 20 : Chromatogrammes illustrant la résolution des formes optiques de l' α -pinène, du limonène, du camphène et du le β -pinène dans l'huile essentielle de *S. angulatus* par l'utilisation des phases stationnaires β dexsm et de l'Hydrodex β -3p.
a(+/-) : α -pinène (+/-) ; b : myrcène ; c(+/-) : camphène(+/-) ; d(+/-) β -pinène(+/-) ; e(+/-) : (+/-) limonène; f : *p*-cymène

Nous pouvons, maintenant, accéder aux aires respectives des constituants et réaliser le calcul de l'excès énantiomérique dans les huiles essentielles du genre *Senecio*. Les proportions des six couples d'énantiomères dans les huiles essentielles de chaque espèce ont été regroupées dans le **Tableau III.18**. Les principaux constituants du genre sont : les isomères (-) de l' α -pinène, du camphène, du β -pinène et de l' α -phellandrène et les isomères (+) du limonène et du sabinène. En dehors de quelques exceptions, nous remarquons clairement la dominance d'un énantiomère vis-à-vis de son isomère optique. En effet, l'excès énantiomérique est supérieur à 90 % dans la plupart des cas. Toutefois, nous pouvons signaler que le déséquilibre des proportions des deux formes optiques est moins prononcé pour l' α -pinène (28,5 % pour le (+) et 71,5 % pour le (-)), le β -pinène (41,5 % pour le (+) et 58,5 % pour le (-)) et le limonène (86,6 % pour le (+) et 13,4 % pour le (-)), dans *S. inaequidens* que dans les autres taxons. Il en est de même pour le sabinène (78,5 % pour le (+) et 21,5 % pour

le (-)) et le limonène (56,6 % pour le (+) et 43,4 % pour le (-)) dans l'huile essentielle de *S. angulatus*, le camphène (29,4 % pour le (+) et 70,6 % pour le (-)) dans l'huile essentielle de *S. transiens* (a) et du sabinène (78,6 % pour le (+) et 21,4 % pour le (-)) dans l'huile essentielle de *S. lividus*. Enfin, nous n'avons pas observé d'inversion complète de l'excès énantiomérique pour aucun des composés chiraux étudiés. Ces observations semblent indiquer qu'une voie métabolique commune aux espèces du genre *Senecio* conduit à une production favorisée de certaines formes optiques de métabolites secondaires.

Nos résultats constituent des éléments supplémentaires de caractérisation de la composition chimique des huiles essentielles du genre *Senecio*. De manière plus générale, la détermination de l'excès énantiomérique pourrait constituer un élément intéressant pour le contrôle de la qualité (par exemple, une certification de l'origine géographique et/ou botanique) d'une huile essentielle ou de produits agroalimentaires et pourquoi pas comme outil chimiotauxonomique.

Tableau III. 18 Proportions des isomères optiques de composés majoritaires au sein des huiles essentielles de *Senecio* de Corse

Espèces étudiées	α -pinène				camphène				β -pinène			
	Aires normalisées		ee(%)		Aires normalisées		ee(%)		Aires normalisées		ee(%)	
	A _{E+}	A _{E-}	ee(+)	ee(-)	A _{E+}	A _{E-}	ee(+)	ee(-)	A _{E+}	A _{E-}	ee(+)	ee(-)
<i>S. angulatus</i>	1,98E+05	2,75E+07	0,71	99,29	3,54E+04	1,97E+07	0,18	99,82	2,42E+07	3,30E+08	6,82	93,18
<i>S. aquaticus</i>	2,37E+05	2,75E+06	7,94	92,06	-	-	-	-	nd	4,57E+04	-	100
<i>S. cineraria</i>	3,37E+06	4,57E+07	6,86	93,14	5,24E+04	4,79E+06	1,08	98,92	nd	3,67E+04	-	100
<i>S. inaequidens</i>	2,25E+07	5,66E+07	28,49	71,51	6,56E+04	4,79E+06	1,35	98,65	5,34E+05	7,51E+05	41,54	58,46
<i>S. lividus</i>	2,01E+05	6,08E+06	3,19	96,81	nd	3,79E+04	-	100	-	-	-	-
<i>S. serpentinicola</i>	1,35E+05	2,57E+07	0,52	99,48	-	-	-	-	1,53E+03	3,70E+04	3,96	96,04
<i>S. transiens</i> (a)	1,31E+05	3,19E+06	3,95	96,05	1,47E+07	3,53E+07	29,40	70,60	3,06E+04	6,63E+05	4,41	95,59
<i>S. transiens</i> (b)	2,46E+05	4,37E+06	5,33	94,67	-	-	-	-	1,26E+04	5,63E+05	2,19	97,81
<i>S. transiens</i> (c)	2,55E+04	4,16E+05	5,77	94,23	-	-	-	-	3,26E+04	5,63E+05	5,47	94,53
<i>S. transiens</i> (d)	4,90E+05	7,15E+06	6,41	93,59	-	-	-	-	3,26E+04	5,63E+05	5,47	94,53
<i>S. vulgaris</i>	1,83E+06	4,35E+07	4,03	95,97	2,26E+03	1,59E+05	1,40	98,60	3,26E+04	5,63E+05	5,47	94,53
Espèces étudiées	sabinène				α -phellandrène				limonène			
	Aires normalisées		ee(%)		Aires normalisées		ee(%)		Aires normalisées		ee(%)	
	A _{E+}	A _{E-}	ee(+)	ee(-)	A _{E+}	A _{E-}	ee(+)	ee(-)	A _{E+}	A _{E-}	ee(+)	ee(-)
<i>S. angulatus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	1,25E+08	1,62E+08	56,56	43,44
<i>S. aquaticus</i>	2,21E+06	4,03E+05	84,57	15,43	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>S. cineraria</i>	1,91E+05	1,24E+04	93,92	6,08	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>S. inaequidens</i>	7,62E+06	2,35E+05	97,01	2,99	-	-	-	-	2,38E+07	1,54E+08	86,62	13,38
<i>S. lividus</i>	1,30E+06	3,52E+05	78,66	21,34	nd	4,53E+08	-	100	3,25E+07	3,47E+08	91,44	8,56
<i>S. serpentinicola</i>	1,20E+05	nd	100	-	2,51E+03	4,59E+04	5,19	94,81	1,25E+07	5,47E+08	97,77	2,23
<i>S. transiens</i> (a)	3,26E+06	2,16E+05	93,79	6,21	5,54E+03	2,47E+05	2,19	97,81	2,19E+04	1,86E+06	98,83	1,17
<i>S. transiens</i> (b)	3,33E+06	1,53E+05	95,61	4,39	4,51E+03	1,56E+05	2,81	97,19	1,95E+03	8,55E+05	99,77	0,23
<i>S. transiens</i> (c)	4,13E+06	2,16E+05	95,03	4,97	9,51E+03	3,56E+05	2,60	97,40	2,14E+04	1,06E+06	98,0	1,99
<i>S. transiens</i> (d)	3,15E+06	2,36E+05	93,03	6,97	4,26E+03	1,26E+05	3,28	96,72	3,26E+03	7,55E+05	99,57	0,43
<i>S. vulgaris</i>	4,15E+06	1,15E+05	97,31	2,69	-	-	-	-	1,19E+06	1,86E+08	99,36	0,64

nd: composé non détecté; A_{E+}: Aires normalisées de l'énantiomère (+); A_{E-}: Aires normalisées de l'énantiomère(-); ee: excès énantiomériques, ee+: excès énantiomérique de l'isomère optique (+); ee-: excès énantiomérique de l'isomère optique (-)

CHAPITRE IV : EVALUATION DES ACTIVITES ANTIOXYDANTES ET ANTICORROSIVES DES HUILES ESSENTIELLES

Depuis les débuts de l'humanité, l'Homme a toujours utilisé des plantes pour leurs vertus thérapeutiques réelles ou supposées (Raskin *et al.*, 2002 ; Rios & Recio, 2005 ; Mohagheghzadeh *et al.*, 2006). Cependant la recherche de leurs principes actifs ne débutera réellement qu'en 1806 avec la découverte de la morphine isolée du pavot par Friedrich Wilhelm Sertüner. Le postulat de Sertüner soutenait que la morphine pouvait être seule à l'origine des effets bénéfiques ou néfastes de la plante. A ce titre, il est considéré comme le point de départ de l'histoire de la recherche sur les produits naturels. Signalons tout de même qu'il faudra attendre 1923 (Schöpf & Robinson, 1923) pour que la structure de la morphine soit élucidée et 1952 pour la synthèse (Gates & Tschudi, 1952), soit donc près de 150 ans plus tard. C'est véritablement à partir du milieu du XX^e siècle, avec le développement des techniques spectroscopiques et leurs applications dans les années 70, que des travaux relatifs à l'isolement et la caractérisation des métabolites secondaires possédant des activités biologiques sont entrepris.

Avant « l'ère synthétique » des années 1990, 80% des médicaments étaient encore obtenus à partir d'extraits de racines, d'écorces ou de feuilles de plantes. Malgré l'essor considérable de la synthèse chimique, les produits naturels restent une source importante de molécules biologiques actives puisque 60% des anticancéreux et 70% des anti-infectieux utilisés de nos jours proviennent de produits naturels (McChesney, 2007). De nombreux travaux ont été menés pour identifier les principes actifs responsables des activités pharmacologiques des plantes utilisées en médecine traditionnelle. Le regain d'intérêt pour l'utilisation et la consommation de produits « bio », a conduit les scientifiques à s'intéresser notamment aux huiles essentielles et en particulier aux activités biologiques de leurs constituants (Bakkali *et al.*, 2008). D'une façon générale, ces composés présentent l'intérêt d'avoir une faible toxicité, de bénéficier d'un *a priori* favorable des consommateurs et d'avoir un potentiel multi-usage important. Si les propriétés antimicrobiennes sont reconnues depuis la fin du XIX^e siècle, c'est plus récemment que des études ont montré les activités antivirales, antimitotiques, antiparasitaires, ou encore insectifuges des huiles essentielles (Burt., 2004) et des extraits de plantes (Gambari *et al.*, 2011).

Dan ce mémoire nous nous sommes intéressés à la recherche d'activités antioxydantes et anticorrosives des huiles essentielles

IV.1 Les Activités antioxydantes des huiles essentielles

La première partie de ce chapitre, a été consacré aux mesures des activités antioxydantes des huiles essentielles. Les résultats qui suivent sont le fruit d'une collaboration interdisciplinaire entretenue entre le Laboratoire CPN et le Laboratoire de Génétique Moléculaire de l'Université de Corse dirigé par Monsieur le Professeur Laurent Varesi

IV.1.1 : Introduction

Ces deux dernières décennies, les antioxydants naturels et leurs effets sur l'organisme ont fait l'objet d'un très grand nombre de publications (Pratt, 1980; Taga *et al.*, 1984; Altarejos *et al.*, 2005; Perez-Bonilla *et al.*, 2006). Dans une majorité des études, les activités biologiques sont attribuées aux molécules phénoliques et polyphénoliques (Cuvelier *et al.*, 1992; Marinova *et al.*, 1992; Chen *et al.*, 1997). De nombreux articles traitent également des propriétés anti-oxydantes des huiles essentielles (Edris, 2007) ; les principes actifs sont souvent des molécules aromatiques comme le thymol et le carvacrol (Béliveau *et al.*, 2006), ou encore certains alcools, cétones et aldéhydes monoterpéniques tels le linalol, le géraniol ou la menthone (Braga *et al.*, 2006). Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique présentant le phénomène d'oxydation, les techniques d'évaluation du pouvoir antioxydant ainsi que les résultats relatifs aux potentiels antioxydants des huiles essentielles obtenues à partir des genres *Xanthium*, *Limbarda* et *Senecio* de Corse. A l'exception des huiles essentielles de *L. crithmoides* (Giamperi *et al.*, 2010), aucune publication ne fait, à notre connaissance, référence aux activités antioxydantes des espèces étudiées dans le présent travail.

A. L'oxydation

L'oxygène est l'élément essentiel à la vie et au fonctionnement des systèmes aérobies (Numiki *et al.*, 1984) toutefois, il participe aussi aux processus d'oxydation (connus sous le terme de stress oxydatif) responsables de la détérioration des systèmes biologiques par la production de molécules appelées « radicaux libre » (Bermand, 1990 ; Ramarathman *et al.*, 1995). Le stress oxydatif serait à l'origine de plusieurs maladies dont certains cancers et

certaines maladies auto-immunes comme la sclérose en plaque (Solzbach *et al.*, 1997). Les cellules possèdent néanmoins des mécanismes endogènes de défense (enzymatiques et non-enzymatiques) capables de lutter contre ce stress oxydatif (Ostrakhovitch & Afanas'ev, 2001). Cependant, les moyens naturels de protection peuvent être perturbés par divers facteurs environnementaux tels que l'hygiène de vie, la pollution, l'alimentation ou encore des troubles métaboliques (Miquel, 2002 ; Boldyrev, 2005).

Les lipides sont des substances particulièrement sensibles à l'oxydation ; ils subissent très souvent des altérations de type « auto-oxydation » mettant en jeu des réactions radicalaires capables de s'auto-entretenir et ne nécessitant rien d'autre que l'oxygène atmosphérique (Labuza, 1971; Larson, 1997). Ce processus de dégradation lipidique pose problème dans de nombreux domaines industriels tels que l'agroalimentaire (huiles, matières grasses) ou la cosmétique (crèmes, savons). Pour limiter l'altération des produits fabriqués à base de corps gras, de multiples antioxydants de synthèse (dérivés toluène de l'anisole ou encore des parabènes) ont été utilisés par les industriels. Aujourd'hui, l'utilisation de ces constituants est limitée en raison de leurs propriétés cancérigènes (Onerba, 2005, Darbre & Harvey, 2008) ; cette problématique sanitaire a conduit à rechercher de nouvelles sources végétales d'antioxydants naturels.

B. L'activité antioxydante des métabolites secondaires

Un antioxydant est une substance ayant la capacité de réagir avec un radical. Il doit par définition être capable de ralentir ou retarder le stress oxydatif causé par un radical, même à faible concentration, et cela dans des proportions bien inférieures à celle du substrat (Amorti *et al.*, 2013). On en distingue deux types : - les antioxydants dits « primaires » ou « de rupture de liaisons » qui interviennent dès l'initiation du processus d'oxydation en empêchant la formation de radicaux ; - les antioxydants « secondaires » ou « de conservation » qui agissent au cours de la propagation du mécanisme radicalaire (Antolovich *et al.*, 2001).

Parmi les antioxydants d'origine naturelle, les polyphénols se sont révélés les plus efficaces (Popovici *et al.*, 2009) ; à titre d'exemple, nous pouvons citer le β -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E) et le trolox (son analogue hydrophile). Par ailleurs, les activités d'un grand nombre de terpènes, d'huiles essentielles ou d'extraits végétaux ont été décrites dans la littérature (Ruberto *et al.*, 2000 ; Deans *et al.*, 1994; Amorti *et al.*, 2013). Ainsi Darriet *et al.*,(2014) et Yang *et al.*, (2013) ont respectivement montré que les huiles essentielles d'*Eryngium maritimum* et les extraits de

Elionurus hensii présentent des propriétés antioxydantes supérieures à celles de l'acide ascorbique et du Trolox (utilisés comme antioxydants de référence).

C. Mesure de l'activité antioxydante

Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation et de la nature diversifiée des antioxydants, il n'y a pas une méthode universelle pour réaliser la mesure quantitative de l'activité antioxydante de façon précise. Le paramètre discriminant d'un potentiel antioxydant semble être la capacité à piéger les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) et superoxydes ($\text{O}_2\cdot$).

Il existe une grande variété de tests de mesure de l'activité antioxydante d'un échantillon (matrice ou composé pur). D'après [Nur Alam et al. \(2010\)](#), il existe près de 400 méthodes dont une dizaine seulement ont été appliquées à l'étude du pouvoir antioxydant des huiles essentielles ([Miguel, 2013](#)). Toutes ces techniques sont basées sur des dosages colorimétriques et/ou fluorimétriques ; la mesure des activités se fait en fonction des différences d'absorbance en présence et en absence de la substance antioxydante et l'activité est toujours évaluée en fonction d'un antioxydant de référence (Trolox, acide ascorbique, etc..). Il faut généralement combiner les résultats de différents tests pour avoir une indication précise sur la capacité antioxydante ([Antolovich et al., 2001](#))

Deux grandes catégories de méthodes se distinguent, les tests associés à la peroxydation des lipides, d'une part, et les tests anti-radicalaires ou ceux du potentiel réducteur, d'autre part. Parmi ces derniers, nous pouvons notamment citer :

- le dosage du DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) qui renseigne sur la capacité réductrice des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$). D'un point de vue mécanistique, la réduction du DPPH \cdot se ferait par transfert d'un atome d'hydrogène de l'entité antioxydante sur le radical ([Popovici et al., 2009](#)).
- le test ABTS (acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) ; la réduction en ABTS $^+$ est favorisée par la présence d'entités électro-donneuses, possédant un potentiel rédox plus faible que celui du radical ([Prior et al., \(2005\)](#) ;
- le test FRAP (Ferric Reducing Antioxydant Power) mesurant le pouvoir réducteur. Cette mesure a pour objectif de déceler la capacité d'un produit à réduire les ions ferriques Fe^{3+} en ions ferreux Fe^{2+} ([Oyaizu, 1986](#)).

Dans notre étude, nous avons mis en œuvre ces trois tests afin de quantifier la capacité des huiles essentielles et leurs fractions (obtenues par chromatographie sur colonne) à transformer un radical en entité stable (tests DPPH[•] et ABTS^{•+}), ou encore à réduire des substances susceptibles d'activer la formation de radicaux, comme certains métaux de transition tels que le fer (test FRAP). Pour les deux mesures anti-radicalaires DPPH[•] et ABTS^{•+}, les activités des échantillons ont été exprimées en fonction de leurs concentrations inhibitrices médianes (CI₅₀: concentration nécessaire pour inhiber 50% du radical). Ces dernières ont été calculées à partir des pourcentages d'inhibition en accord avec la formule suivante :

$$\%I = \left[\frac{AbsBlanc - AbsHE}{AbsBlanc} \right] \times 100$$

%I : pourcentage d'inhibition

Abs Blanc : Absorbance du blanc ; Abs HE : Absorbance de l'huile essentielle ou des fractions testées

La méthode a été standardisée en ramenant les résultats à un antioxydant de référence ; l'acide ascorbique.

. Les valeurs de pourcentages d'inhibition ont été reportées graphiquement en fonction de la concentration et soumis à une régression linéaire, La valeur CI₅₀ a été calculée en prenant la valeur en Y égale à 50.

Enfin, pour la mesure du pouvoir réducteur FRAP, les absorbances à 700 nm de chaque échantillon pris à différentes concentrations a été comparée à celle de l'acide ascorbique.

IV.1.2 Activités antioxydantes des huiles essentielles « collectives ».

Dans ce paragraphe nous présenterons dans un premier temps les activités antioxydantes des huiles essentielles « collectives » puis nous décrirons le potentiel antioxydant des fractions et sous-fractions obtenues par chromatographies successives afin d'identifier les constituants impliqués dans le mécanisme de protection contre l'oxydation.

Quatorze huiles essentielles obtenues à partir de onze espèces ont fait l'objet d'une recherche d'activité anti-oxydante. Les résultats des tests anti-radicalaires (DDPH[•] et ABTS^{•+}) et du pouvoir réducteur (FRAP) ont été regroupés dans le tableau IV. 1 et la figures IV

Les huiles essentielles de *Xanthium* présentent une bonne activité anti-radicalaire, comme en témoigne les valeurs des CI_{50} de *X. spinosum* et *X. italicum* ($7,79 \pm 0,06$ et $9,19 \pm 70,24$ $\mu\text{g}/\text{m}\ell$, respectivement) qui se rapprochent de celle observée pour l'antioxydant de référence (acide ascorbique : $6,02 \pm 0,01$ $\mu\text{g}/\text{m}\ell$). Les huiles essentielles de *S. inaequidens*, de *S. angulatus*, de *S. transiens* (a-d), de *S. lividus* et de *L. crithmoides* présentent un pouvoir anti-oxydant pouvant être qualifié de modéré ; avec des CI_{50} comprises entre $29,45$ - $17,59$ $\mu\text{g}/\text{m}\ell$. Enfin, les huiles essentielles des *S. cineraria*, *S. aquaticus*, *S. vulgaris* et *S. serpentinicola* n'exhibent pas de propriétés significatives ; comme l'atteste les CI_{50} comprises entre $92,14$ et $351,12$ $\mu\text{g}/\text{m}\ell$. D'une manière générale, les résultats du test $ABTS^{++}$ sont en accord avec ceux du $DPPH^{\bullet}$. En effet, *S. cineraria*, *S. aquaticus*, *S. serpentinicola* et *S. vulgaris* exhibent de faibles propriétés antioxydantes ($CI_{50} > 69,33$ $\mu\text{g}/\text{m}\ell$) alors que celles de *L. crithmoides*, *X. spinosum* et *S. angulatus* présentent les meilleurs résultats ($CI_{50} <$ acide ascorbique). Dans certains cas, des contradictions sont observées ; à titre d'exemple l'huile essentielle de *X. italicum* a une activité nettement supérieure à celle de *S. angulatus* selon le test $DPPH^{\bullet}$ tandis qu'elle est significativement inférieure avec l' $ABTS^{++}$. De telles différences de résultats entre les deux radicaux ont déjà été rapportées dans la littérature (Darriet et al., 2014 et Ouariachi et al., 2011).

Tableau IV. 1. Activités anti-radicalaire des huiles essentielles étudiées sur le $DPPH^{\bullet}$ et l' $ABTS^{++}$

Echantillons testés ^a	$CI_{50}(\mu\text{g}/\text{m}\ell)^b$		Echantillons testés ^a	$CI_{50}(\mu\text{g}/\text{m}\ell)^b$	
	$DPPH^{\bullet}$	$ABTS^{++}$		$DPPH^{\bullet}$	$ABTS^{++}$
Acide Ascorbique	$6,02 \pm 0,01$	$2,66 \pm 0,02$	<i>Senecio lividus</i>	$22,45 \pm 0,30$	$6,22 \pm 0,01$
<i>Limbarida crithmoides</i>	$21,60 \pm 0,69$	$0,59 \pm 0,02$	<i>Senecio serpentinicola</i>	$98,41 \pm 0,12$	$68,92 \pm 0,02$
<i>Xanthium italicum</i>	$9,19 \pm 0,24$	$5,45 \pm 0,03$	<i>Senecio transiens (a)</i>	$17,86 \pm 0,23$	$4,56 \pm 0,11$
<i>Xanthium spinosum</i>	$7,79 \pm 0,06$	$1,11 \pm 0,01$	<i>Senecio transiens (b)</i>	$21,41 \pm 0,01$	$6,56 \pm 0,08$
<i>Senecio angulatus</i>	$21,52 \pm 0,30$	$2,05 \pm 0,10$	<i>Senecio transiens (c)</i>	$29,45 \pm 0,04$	$7,56 \pm 0,05$
<i>Senecio aquaticus</i>	$92,14 \pm 1,21$	$69,33 \pm 2,31$	<i>Senecio transiens (d)</i>	$19,98 \pm 0,03$	$5,12 \pm 0,04$
<i>Senecio cineraria</i>	$256,31 \pm 4,32$	$149,03 \pm 2,32$	<i>Senecio vulgaris</i>	$351,12 \pm 8,12$	$187,54 \pm 1,65$
<i>Senecio inaequidens</i>	$17,59 \pm 0,14$	$3,72 \pm 0,29$			

a: Huiles essentielles collectives et témoin positif (Acide ascorbique)

b: valeurs des CI_{50} respectivement sur les radicaux $DPPH^{\bullet}$ et $ABTS^{++}$

Au niveau du test FRAP, les meilleures activités ont été mesurées pour les huiles essentielles de *X. italicum*, *X. spinosum* et *S. lividus*. Ici encore, les huiles essentielles de *S. transiens* (a-d), *S. inaequidens*, *S. angulatus* et *L. crithmoides* montrent un pouvoir réducteur modéré alors que celles de *S. vulgaris*, *S. cineraria*, *S. serpentinicola* et *S. aquaticus* présentent une faible capacité réductrice.

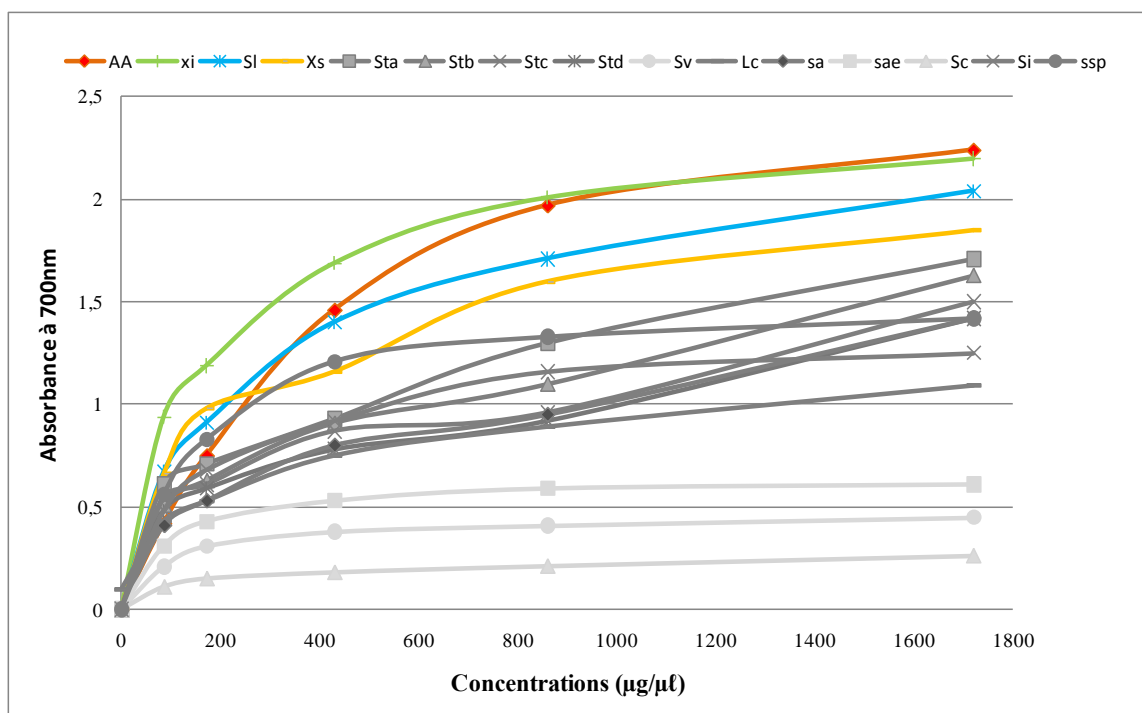


Figure IV.1 : Pouvoirs réducteurs des huiles essentielles des genres *Xanthium*, *Limbarda* et *Senecio*.

Les espèces présentant le plus d'activité et le référent sont désignées en couleur : en gris foncé, celles présentant des activités modérées et en gris clair, celles présentant les plus faibles activités.

AA : acide ascorbique, Lc : *L. crithmoides*, Sa : *S. angulatus*, Sae : *S. aquaticus*, Sc : *S. cineraria*, Sl : *S. lividus*, Si : *S. inaequidens*, Ssp : *S. Serpentinicola*, Sta-d : *S. transiens* (a, b,c,d), Sv : *S. vulgaris*, Xi : *X. italicum*, Xs : *X. spinosum*.

L'examen des compositions chimiques des huiles essentielles permet d'observer une corrélation positive entre les teneurs en composés oxygénés et l'activité antioxydante. En effet à l'exception de *S. cineraria*, tous les échantillons ayant un taux important en composés oxygénés (11,2-74,3%) possèdent des propriétés antioxydantes significatives. A contrario, les huiles essentielles de *S. serpentinicola*, *S. vulgaris* et *S. aquaticus* présentent une faible teneur relative en constituants oxygénés (5,5-9,8%) associée à une absence de capacité antioxydante. Toutefois, les quantités en composés oxygénés ne semblent pas être l'unique facteur expliquant l'activité des échantillons. Bien que les huiles essentielles de *X. spinosum*, *L. crithmoides* et *S. transiens* (a-c) soient les plus riches en composés oxygénés (51,9-74,3%), elles ne présentent pas toujours les meilleurs pouvoirs antioxydants. Inversement, l'huile essentielle de *X. italicum* est relativement pauvre en oxygénés (31,4%) toutefois, elle présente la meilleure activité au test DPPH* juste après l'acide ascorbique. Il a donc un effet matrice impliquant des synergies entre composés apolaires et polaires au sein du mélange complexe.

En accord avec la bibliographie (Burt *et al.*, 2004., Popovici *et al.*, 2009 Baratta *et al.*,1998), ces observations nous conduisent à supposer que l'activité n'est pas uniquement

liée à la teneur des composés oxygénés mais également à la structure de ces derniers. Les activités des huiles essentielles ont souvent été attribuées aux alcools monoterpéniques (terpinèn-4-ol, linalol) et phénoliques (thymol, carvacrol), aux cétones (menthone), aux oxydes (1,8 cinéole) et aux phénylpropanoïdes (eugénol, *iso*-eugénol et méthyl eugénol (Bondet *et al.*, 1997). Nous avons ainsi supposé que les propriétés des huiles essentielles étudiées sont imputables aux composés majoritaires l'eudesma-4(15),7-dièn-1- β -ol dans *X. spinosum* (21,3% de sa composition chimique) ou encore le 3-méthoxy-*p*-cyménène (16,3%) et le 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène (16,2%) dans *L. crithmoides* ou à des familles chimiques telles que les alcools terpéniques (*X. italicum*, *S. lividus* et *S. angulatus*). En outre, l'absence d'activité de *S. cineraria* - malgré une richesse en composés oxygénés - peut s'expliquer par un taux important en esters linéaires notamment en hexanoate d'hexyle (14,3%).

En raison des interactions moléculaires et des phénomènes de synergie ou d'antagonisme en milieu oxydant, il semble délicat d'attribuer l'activité d'une huile essentielle sur la seule base de sa composition chimique. Nous avons donc entrepris une approche plus ciblée visant à confronter les activités des fractions à celles des huiles essentielles correspondantes. Ainsi, nous présentons dans la partie suivante les résultats obtenus sur les fractions des huiles essentielles de *L. crithmoides* et *S. inaequidens*.

Tableau IV.2 Composés majoritaires, familles de composés et fonctions oxygénés identifiées dans les huiles essentielles de *Limbarda*, *Senecio* et *Xanthium*

Composés majoritaires > 4% ^a	Huiles essentielles collectives ^b													
	Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std	Lc	Xi	Xs
nonène	8,3	2,6	1,6	0,4	7,3	16,6	6,2	1,6	2,9	0,2	7,9	-	-	-
α -pinène	6,4	13,4	12,5	1,3	2,3	3,2	0,4	0,7	9,5	1,4	13,9	4,2	2,1	0,1
sabinène	-	-	3,2	0,3	0,1	0,3	0,3	1,7	0,1	0,1	0,3	0,3	5,8	0,5
β -pinène	0,1	14,0	3,2	1,2	-	0,1	1,3	1,5	0,1	0,1	0,1	0,9	1,6	0,8
myrcène	0,1	3,5	21,4	1,2	1,4	0,1	11,2	0,2	8,7	0,3	14,3	1,1	1,5	0,1
α -phellandrene	0,1	-	1,0	-	13,0	0,1	2,1	1,2	2,1	1,2	0,5	3,7	-	-
<i>p</i> -cymène	0,1	0,2	0,9	0,2	23,9	0,1	39,3	3,7	7,1	5,6	1,8	28,3	-	0,1
limonène	1,3	11,3	8,1	1,3	8,5	-	11,9	7,7	0,5	1,2	0,7	0,2	35,3	1,3
(<i>Z</i>)- β -ocimène	0,1	-	17,6	-	0,2	8,2	0,2	3,4	0,7	0,1	0,7	0,3	-	-
(<i>E</i>)- β -ocimène	12,7	-	4,2	0,4	0,5	0,7	0,2	1,2	0,2	0,3	0,3	-	-	0,2
terpinolène	-	-	1,7	5,2	12,9	0,2	9,0	0,1	tr	0,1	0,7	-	0,1	-
albène	3,2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>p</i> -cymèn-8-ol	-	-	-	0,1	4,3	-	1,4	0,1	0,1	tr	-	0,3	tr	-
bornéol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,6	-
oxyde de thymyle et de méthyle	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8	-	-
hexanoate d' hexyle	14,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-méthoxy- <i>p</i> -cyménène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,3	-	-
(<i>E</i>)- β -caryophyllène	3,7	3,1	1,3	5,6	0,4	0,5	0,4	3,0	0,5	0,3	0,8	0,5	0,8	-
2,5-diméthoxy- <i>p</i> -cyménène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,2	-	1,3
α -humulène	2,4	0,5	2,5	57,3	0,7	0,3	0,1	0,4	0,3	0,3	0,4	0,1	2,1	3,2
germacrène-D	11,2	5,5	0,1	1,3	3,2	22,3	2,9	6,8	0,5	2,1	2,8	0,2	2,5	8,8
β -élémol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,3
viridiflorol	0,1	9,4	0,1	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
cadalène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,7
eudesma-4(15),7dièn-1- β -ol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,3
4-méthoxy, 3-isopent-2-énylacétophénone	-	-	-	-	-	-	-	50,5	25,8	-	3,2	-	-	-
8-acétoxybisabolèn-1,9-diol	-	-	-	-	-	-	-	-	12,3	17,3	-	-	-	-

Tableau IV.2 Suite														
Composés majoritaires > 4% ^a	Huiles essentielles collectives ^b													
	Sc	Sa	Si	Sv	Sl	Sae	Ssp	Sta	Stb	Stc	Std	Lc	Xi	Xs
euparine	-	-	-	-	-	-	-	0,7	0,5	23,9	24,3	-	-	-
oxyde d'acétoxybisabolène	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	25,2	-	-	-	-
cacalohastine	-	-	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)-phytol	0,1	-	-	2,9	0,3	5,1	-	0,1	0,1	0,7	0,5	-	0,7	0,9
Familles de composés														
Composés hydrocarbonés	59,2	69,5	87,5	85,2	82,2	81,9	92,4	37,1	43,5	19,6	60,6	43,8	66,2	44,3
Composés oxygenés	33,7	24,7	11,2	9,2	17,7	9,8	5,5	57,2	48,2	74,3	36,3	53,2	31,4	51,9
Monoterpènes hydrocarbonés	24,2	48,6	77,8	11,4	63,2	13,7	76,7	22,1	29,3	10,7	34,1	40,3	50,3	3,3
Sesquiterpènes hydrocarbonés	24,7	17,9	7,2	73,8	11,2	34,6	9,4	13,3	11,2	8,7	18,5	3,0	15,8	36,0
Diterpènes hydrocarbonés	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-
Autres composés hydrocarbonés	10,3	2,8	2,6	0,7	7,8	32,6	6,3	1,7	3,0	0,2	8,0	0,6	0,1	8,9
Monoterpènes oxygenés	0,5	5,6	2,5	0,5	13,4	3,4	-	1,4	1,0	0,5	1,6	48,9	14,7	3,9
Sesquiterpènes oxygenés	12,6	19,1	1,2	2,0	2,5	3,2	4,4	4,1	20,4	48,8	5,2	1,7	13,3	41,3
Diterpènes oxygenés	0,7	-	-	6,6	0,4	5,1	1,1	0,3	0,2	0,8	0,5	2,0	1,0	0,9
Autres composés oxygenés	19,9	-	7,5	0,1	1,4	0,1	-	51,4	26,6	24,2	29,0	0,1	2,4	1,9
Fonction oxygenés														
Oxydes	3,3	1,1	8,1	0,4	1,6	0,1	1,1	0,7	4,6	26,2	1,2	40,9	4,4	7,2
Cétones	3,1	0,6	0,3	0,5	3,3	2,7	0,1	50,8	27,7	0,4	3,3	1,3	3,8	4,2
Aldéhydes	1,0	0,1	0,2	-	-	0,2	-	1,0	0,5	23,9	24,6	0,2	1,2	0,8
Alcools	9,8	21,5	1,5	7,9	4,2	7,5	3,6	4,3	16,6	23,3	6,7	4,8	20,5	35,8
Esters	16,4	0,8	1,0	-	0,4	-	-	-	-	-	0,1	6,0	3,9	0,2
Acides	0,1	-	-	0,1	-	-	-	0,1	0,1	0,3	0,9	-	-	-

a: Composés majoritaires des huiles essentielles collectives

Huiles essentielles collectives de *L. crithmoides* (Lc); *S. cineraria* (Sc); *S. angulatus* (Sa); *S. inaequidens* (Si); *S. aquaticus* (Sae); *S. vulgaris* (Sv); *S. lividus* (Sl); *S. serpentinicola* (Ssp), *S. transiens* (St a-d); *X. italicum* (Xi); *X. spinosum* (Xs)

IV.1.3 Recherche des principes actifs responsables de l'activité antioxydante

A. Etude des fractions et sous-fractions de *L. crithmoides*

Au total cinq fractions ont été obtenues par chromatographies successives à partir de l'huile essentielle collective : une fraction apolaire (FH) et quatre fractions polaires dont la fraction oxygénée globale (FO) et trois sous-fractions notées FO₁-FO₃ obtenues à partir de FO par élution à l'aide d'un gradient de solvants de polarité croissante. Comme précédemment, nous avons évalué pour chaque fraction : l'activité anti-radicalaire avec le DPPH[•] et l'ABTS^{•+} ainsi que le pouvoir réducteur des ions fer.

Les résultats obtenus par le test FRAP (**Figure IV. 2**) montrent que l'huile essentielle (HE) présente une activité modérée en comparaison de celle de la fraction oxygénée (FO). La fraction FO3 présente le pouvoir réducteur le plus élevé, comparable à celui de l'acide ascorbique. Par ailleurs, nous remarquons également que les fractions oxygénées FO₁ et FO₂ ainsi que la fraction hydrocarbonée (FH) ne présentent pas d'activité réductrice

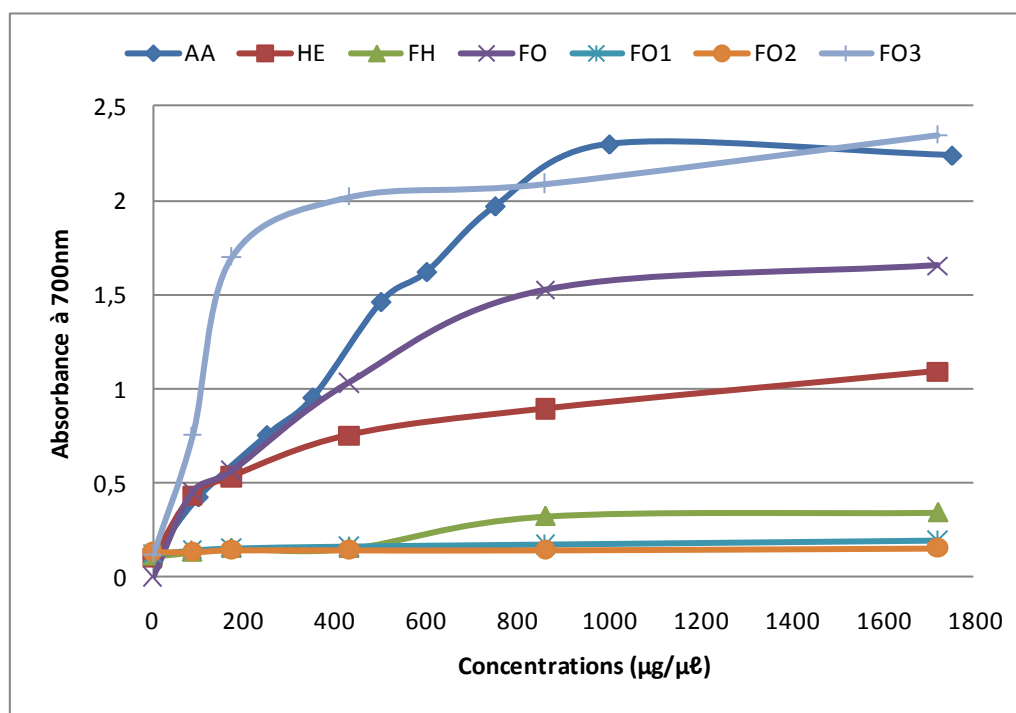


Figure IV.2 : Pouvoir réducteur de l'huile essentielle, des fractions et sous-fractions de *L. crithmoides*.

AA : acide ascorbique ; HE : huile essentielle collective ; FH : fraction hydrocarbonée ; FO : fraction oxygénée globale ; FO1-3 : sous-fractions oxygénées 1-3

Le **Tableau IV. 3** présente les activités anti-radicalaires mesurées pour chaque fraction et sous-fraction sur les deux radicaux le DPPH[•] et l'ABTS^{•+}. Ici encore, il apparaît que l'activité de l'huile essentielle ne peut pas être attribuée à la fraction hydrocarbonée (FH). En effet, cette dernière est très peu active quel que soit le radical utilisé avec des valeurs de CI₅₀ de 280,4 µg/ml avec le DPPH[•] et de 244,3 µg/ml avec l'ABTS^{•+}. Parmi les fractions oxygénées, seule la sous-fraction FO₃ a démontré une forte activité avec des CI₅₀ de 4,15±0,70 µg/ml et 0,15±0,02 µg/ml en présence de DPPH[•] et de ABTS^{•+}, respectivement. Ce pouvoir est équivalent voire supérieur à celui mesuré pour l'acide ascorbique (AA). Ces résultats démontrent que l'activité de l'huile essentielle de *L. crithmoides* est directement attribuable à la fraction FO₃. Ainsi, nous supposons que les trois composés majoritaires de l'huile essentielle à savoir le *p*-cymène et les deux dérivés méthoxy-*p*-cyménène ne sont pas responsables de l'activité anti-radicalaire puisque concentrés dans les fractions FH (49,3%) et FO₁ (98,2%) et FO₂ (98,2%), respectivement

Tableau. IV. 3. Valeurs des CI₅₀ en présence de DPPH[•] et ABTS^{•+} de l'huile essentielle et des fractions de *L. crithmoides*

Echantillons testés ^a	CI ₅₀ (µg/ml)	
	DPPH [•]	ABTS ^{•+}
Huile essentielle collective (HE)	21,60±0,69	0,59±0,02
Fraction oxygénée (FO)	20,06±0,14	0,60±0,02
Fraction hydrocarbonée (FH)	280,52±3,94	244,26±22,52
Fraction oxygénée 1 (FO ₁)	328,95±0,97	188,83±1,35
Fraction oxygénée 2 (FO ₂)	487,37±5,72	194,66±5,62
Fraction oxygénée 3 (FO ₃)	4,15±0,17	0,15±0,02
Sous-fraction oxygénée 3b (FO _{3b})	-	0,17±0,04
Sous-fraction oxygénée 3a (FO _{3a})	-	0,51±0,01
Acide ascorbique (AA)	5,88±0,08	2,59±0,03

a: Huile collective de *L. crithmoides* (HE); FH: fraction hydrocarbonée; FO: fraction oxygénée, FO₁, FO₂ et FO₃ fraction oxygénées 1, 2 et 3; FO_{3a} et FO_{3b} :sous-fractions de la fraction FO₃

Afin de rechercher les principes actifs dans la fraction FO₃, nous avons testé deux sous-fractions notées FO_{3a} et FO_{3b} sur radical ABTS^{•+}. La sous-fraction FO_{3b} (CI₅₀ de 0,17±0,04 µg/ml) constituée majoritairement d'alcools (71,1%) a présenté une activité comparable à celle de la fraction FO₃ (CI₅₀ de 0,15±0,02 µg/ml) et plus importante que celle

mesurée pour la sous-fraction FO_{3a} (CI₅₀ de 0,51±0,01 µg/ml), dominée par des esters (88,9 %). Il est donc possible d'attribuer l'activité anti-oxydante de l'huile essentielle de *L. crithmoides* aux composés phénoliques (thymol) et aux alcools terpéniques (abiéanol, alcool arténuic) et dans une moindre mesure aux esters dérivés du thymol et aux alcools terpéniques (abiéanol, alcool arténuic) et dans une moindre mesure aux esters dérivés du thymol.

Tableau. IV. 4. Compositions majoritaires et proportions des différentes familles et des fonctions chimiques de l'huile essentielle, des fractions et sous-fractions de *L. crithmoides*

Composés majoritaires ^a	Fractions et sous-fractions ^c							
	HE ^b	HF	OF	OF1	OF2	OF3	OF3a	OF3b
α -phellandrene	3,7	14,8	-	-	-	-	-	-
<i>p</i> -cymène	28,3	49,8	-	-	-	-	-	-
limonène	0,2	4,2	-	-	-	-	-	-
<i>p</i> -cymèn-8-ol	0,3	-	0,6	-	-	0,6	-	2,6
α -terpinéol	0,1	-	0,5	-	-	0,5	-	5,2
oxyde de thymyle et de méthyle	6,8	-	6,9	-	-	-	-	-
3-méthoxy- <i>p</i> -cyménène	16,3	-	29,3	98,2	-	-	-	-
thymol	0,3	-	1,2	-	-	4,2	1,3	5,3
acétate de bornyle	0,3	-	3,1	-	-	15,3	5,6	3,5
modéphène	0,4	4,5	-	-	-	-	-	-
2,5-diméthoxycymène	1,2	-	4,8	-	-	-	-	-
2,5-diméthoxy- <i>p</i> -cyménène	16,2	-	22,3	-	99,8	-	-	-
isobutyrate de 8,9-déhydrothymyle	0,1	-	0,6	-	-	1,6	3,6	2,1
(<i>E</i>)-nérolidol	0,2	-	2,1	-	-	4,3	-	3,6
2-méthylbutyrate de 8,9-dihydrothymyle	2,5	-	5,1	-	-	15,2	1,6	2,6
2-méthylbutyrate de thymyle	1,9	-	3,6	-	-	10,3	35,3	3,6
isovalérate de thymyle	0,5	-	0,8	-	-	1,4	10,4	0,9
isovalérate de carvacryle	0,2	-	0,9	-	-	1,3	17,2	1,3
(<i>cis</i>)-alcool arténuic	0,3	-	2,6	-	-	5,8	-	14,2
(<i>trans</i>)-alcool arténuic	0,2	-	1,3	-	-	3,5	-	4,3
τ -cadinol	0,5	-	0,5	-	-	1,5	-	4,3
τ -muurolol	0,3	-	0,3	-	-	1,5	-	4,2
tiglate de thymyle	0,3	-	0,3	-	-	1,3	8,7	1,3
(<i>Z</i>)-abiéanol	1,8	-	1,2	-	-	6,3	0,1	19,6
Familles de composés								
Composés hydrocarbonés	43,8	96,4	-	-	-	-	-	-
Composés oxygénés	53,2	-	98,6	98,2	99,8	92,6	97,4	98,2
Monoterpènes hydrocarbonés	40,3	83,1	-	-	-	-	-	-

Tableau. IV. 4 : Suite

	HE ^b	Fractions et sous-fractions ^c						
		HF	OF	OF1	OF2	OF3	OF3a	OF3b
Sesquiterpènes hydrocarbonés	3	11,5	-	-	-	-	-	-
Diterpènes hydrocarbonés	0,4	0,8	-	-	-	-	-	-
Monoterpène hydrocarbonés	48,9	-	84,9	98,2	99,8	63	90,2	40,6
Sesquiterpènes oxygénés	1,7	-	10,4	-	-	19,8	1,3	30,6
Diterpène oxygénés	2	-	1,8	-	-	7,9	0,1	19,6
Composés non terpéniques hydrocarbonés	0,1	1,8	-	-	-	-	-	-
Composés non terpéniques oxygénés	0,6	-	1,5	-	-	1,9	7,1	3,2
Fonctions chimiques								
Composés aromatiques	75,8	50,7	68,6	98,2	99,8	26,3	-	-
Composés non aromatiques	21,2	45,7	30,0	-	-	66,3	-	-
Oxydes	40,9	-	63,9	98,2	99,8	1,6	-	-
Cétones	1,3	-	5,80	-	-	7,1	3,9	7,6
Aldéhydes	0,2	-	0,7	-	-	0,5	3,2	2,1
Alcools	4,8	-	11,9	-	-	31,5	1,4	71,1
Esters	6,0	-	16,3	-	-	51,9	88,9	17,4

a: Composés majoritaires de l'huile essentielle, des fractions et sous fractions

b: Huile essentielle collective de *L. crithmoides*

c: Fractions et sous fractions; FH: fraction hydrocarbonée; FO: fraction oxygénée, OF1, OF2 et OF3 fractions oxygénées 1, 2 et 3; FO_{3a} et FO_{3b} sous fractions de la fraction FO₃

B. Etude de des fractions et sous-fractions de l'huile essentielle de *S. inaequidens*.

L'activité anti-radicalaire et le pouvoir réducteur de six fractions obtenues par chromatographies successives à partir de l'huile essentielle de *S. inaequidens* ont été mesurés et comparés avec ceux de l'huile essentielle. Ainsi une fraction hydrocarbonée (FH), une fraction oxygénée (FO), deux sous-fractions (FO₁ et FO₂) obtenues à partir de FO, et trois sous-fractions (FO_{2a}, FO_{2b} et FO_{2c}) issues de FO₂ ont été soumises aux tests FRAP, DPPH' et d'ABTS⁺.

Comme observée pour l'huile essentielle de *L. crithmoides*, la fraction hydrocarbonée (FH) ne présente aucune activité alors que la fraction oxygénée exhibe un pouvoir réducteur légèrement supérieur à celui de l'huile essentielle. Toutefois, toutes les sous-fractions oxygénées ne présentent pas la même efficacité en termes de pouvoir réducteur ; ainsi, les

fractions FO₁ et FO_{2a} enrichies respectivement en oxydes (cacalohastine à 99,7 %) et en esters (62,5 %), présentent des activités négligeables. En revanche, des propriétés antioxydantes importantes ont été mesurées pour la fraction FO₂ et les sous-fractions correspondantes (FO_{2b} et FO_{2c}) dominées par les alcools terpéniques (**Tableau IV. 6**). En effet, la fraction FO_{2b} est largement dominée par des alcools monoterpéniques (46,1 %) dont le terpinèn-4-ol (42,6 %) associé à deux phénylpropanoïdes, l'eugénol et le méthyl-eugénol ; ces trois constituants sont décrits comme étant de bons antioxydants ([Ruberto & Baratta, 2000](#) ; [Bondet et al., 1997](#)

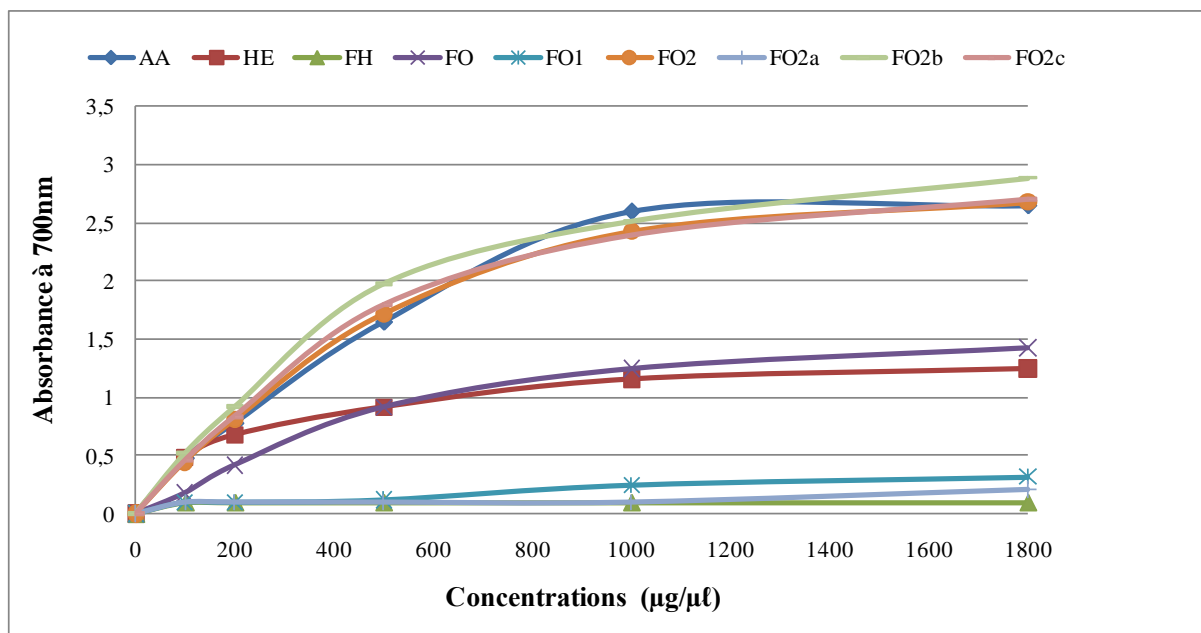


Figure IV.3 : Pouvoirs réducteurs de l'huile essentielle des fractions et sous-fractions de *S. inaequidens*.

AA : acide ascorbique ; HE : huile essentielle collective ; FH : fraction hydrocarbonée ; FO : fraction oxygénée globale ; FO₁₋₂ : sous-fractions oxygénées 1-2 ; FO_{2a-c} : sous-fractions oxygénées 2a-2c.

Les résultats obtenus à partir des tests anti-radicalaires (DDPH[•] et ABTS^{•+}) sont en accord avec l'efficacité réductrice démontrée par le test FRAP. Ainsi, l'activité anti-radicalaire de l'huile essentielle de *S. inaequidens* peut être attribuée aux constituants de la fraction FO (**Tableau IV.5**). En accord avec ce qui précède, la fraction oxygénée FO₁ (riche en cacalohastine) ne présente pas d'activité significative tandis que la fraction FO₂ présente de meilleures activités que la fraction FO. Comme pour le test FRAP, la fraction FO_{2a} n'a montré aucune activité anti-radicalaire alors que les deux fractions FO_{2b} et FO_{2c} enrichies en alcools terpéniques présentent des capacités antioxydantes maximales.

Comme souligné supra, il semblerait que ces molécules soient responsables de l'activité de l'huile essentielle. Toutefois, les deux sous-fractions FO_{2b} et FO_{2c} ne présentent pas de valeurs de CI₅₀ inférieures à celle de la FO₂ en présence du radical ABTS^{•+}. De ce fait, nous avons créé une nouvelle fraction, notée FO₃ par mélange des deux sous-fractions. Les activités de la fraction FO₃ (CI_{50DPPH} de 0,82µg/ml et CI_{50ABTS} de 0,22µg/ml) se sont révélées inférieures à celles des deux fractions « mères » et à celle de la fraction FO₂. Ainsi, le mélange des alcools monoterpéniques (majoritaires dans FO_{2b}) et sesquiterpéniques (majoritaires dans FO_{2c}) donne de meilleurs résultats qu'isolés les uns des autres. L'activité de l'huile essentielle de *S. inaequidens* semble donc être liée à un phénomène de synergie impliquant l'ensemble des composés portant une fonction hydroxyle.

Tableau. IV. 5. Valeurs des CI₅₀ en présence de DPPH[•] et ABTS^{•+} de l'huile essentielle et des fractions de *S. inaequidens*

Echantillons testés ^a	CI ₅₀ (µg/ml)	
	DPPH [•]	ABTS ^{•+}
Huile essentielle collective (HE)	17,59±0,14	3,72±0,29
Fraction hydrocarbonée (FH)	734,23±10,10	534,19±3,44
Fraction oxygénée (FO)	9,55±0,12	1,28±0,02
Fraction oxygénée 1 (FO ₁)	832,12±10,206	523,34±8,32
Fraction oxygénée 2 (FO ₂)	6,47±0,14	0,66±0,05
Fraction oxygénée 2a (FO _{2a})	748,61±8,04	441,02±11,11
Fraction oxygénée 2b (FO _{2b})	1,30±0,01	1,28±0,02
Fraction oxygénée 2c (FO _{2c})	6,88±0,10	1,64±0,01
Fraction oxygénée 3 (FO ₃)	0,82±0,03	0,22±0,01
Acide ascorbique (AA)	6,02±0,01	2,66±0,02

a: Huile collective de *L. crithmoides*; FH: fraction hydrocarbonée; FO: fraction oxygénée, FO₁, FO₂ et FO₃ fractions oxygénées 1, 2 et 3; FO_{2a}, FO_{2b} et FO_{2c} sous-fractions de la fraction FO₂

Tableau. IV. 6. Composés majoritaires et proportions des différentes familles et fonctions chimiques de l'huile essentielle, des fractions et sous-fractions de *S. inaequidens*

Composés majoritaires >4% ^a	Fractions et sous fractions ^c								
	HE ^b	FH	FO	FO ₁	FO ₂	FO2a	FO2 _b	FO2 _c	FO ₃
α -pinène	12,5	13,4	-	-	-	-	-	-	-
Myrcène	21,4	23,0	-	-	-	-	-	-	-
Limonène	8,1	9,2	-	-	-	-	-	-	-
(Z)- β -ocimène	17,6	18,0	-	-	-	-	-	-	-
(E)- β -ocimène	4,2	4,3	-	-	-	-	-	-	-
terpinèn-4-ol	0,5	-	1,5	-	5,8	-	42,6	14,9	28,9
acetate d'octyle	0,1	-	0,1	-	0,3	16,4	0,3	-	-
<i>trans</i> -acétate de pinocarvyle	0,1	-	0,2	-	0,8	4,6	-	-	-
géraniate de méthyle	0,1	-	0,1	-	0,2	8,6	-	-	-
acétate de myrtényle	0,1	-	0,3	-	0,2	7,3	-	-	-
acetate de myrcényle	0,1	-	0,3	-	0,2	6,7	-	-	-
Eugénol	0,2	-	0,4	-	3,5	2,7	6,3	4,6	5,1
acetate de néryle	0,3	-	0,2	-	0,3	7,4	-	-	-
méthyle eugénol	0,1	-	1,4	-	5,2	4,3	14	5,1	4,3
Spathuléol	0,3	-	5,7	-	25,3	-	5,4	42,8	31,6
oxyde de caryophyllène	0,3	-	3,5	-	6,8	4,1	4,5	3,5	5,2
Cacalohastine	6,8	-	72,8	99,7	-	-	-	0,3	tr
Familles de composés									
Composés hydrocarbonés	87,5	98,1	-	-	-	-	-	-	-
Composés oxygénés	11,2	-	95,0	99,7	93,5	98,4	98,5	98,6	92,5
Monoterpènes hydrocarbonés	77,8	80,0	-	-	-	-	-	-	-
Sesquiterpènes hydrocarbonés	7,2	14,1	-	-	-	-	-	-	-
Composés non terpéniques hydrocarbonés	2,6	4,0	-	-	-	-	-	-	-
Monoterpènes oxygénés	2,5	-	6,1	-	13,0	54,2	47,1	19,2	32,0
Sesquiterpènes oxygénés	1,2	-	12,8	-	58,8	9,1	24,4	62,1	46,9
Composés non terpéniques oxygénés	7,5	-	76,1	99,7	15,5	25,6	27,3	12,5	13,6

Fonctions oxygénés									
Esters	1,0	-	1,3	-	2,6	62,5	0,3	-	-
Aldehydes	0,2	-	0,3	-	0,3	4,8	1,2	-	-
Cétones	0,8	-	1,0	-	2,8	6,0	0,8	-	-
Alcools totaux	1,5	-	10,2	-	53,2	-	62,1	76,0	72,8
Alcools monoterpéniques	0,6	-	3,0	-	7,9	-	46,1	19,2	32,0
Alcools sesquiterpéniques	0,7	-	7,2	-	45,3	-	16,0	56,8	40,8
Oxydes	7,7	-	80,5	99,7	28,6	24,2	30,3	15,3	15,5
Phénylpropanoïdes	0,3	-	1,8	-	8,7	7,0	20,3	9,7	9,4

a: Composés majoritaires de l'huile essentielle, des fractions et sous fractions de *S. inaequidens*
b: Huile essentielle collective de *S. inaequidens*
c: Fractions et sous fractions; FH: fraction hydrocarbonée; FO: fraction oxygénée,
OF₁, OF₂ et OF₃ fraction oxygénées 1, 2 et 3; FO_{2a}, FO_{2b} et FO_{2c} sous fraction de la fraction FO₂

Dans leur grande majorité, les huiles essentielles étudiées ont présenté des activités antioxydantes aussi bien anti-radicalaires que réductrices. Les meilleures activités ont été mesurées pour les huiles essentielles de *X. italicum* et *X. spinosum* dont les pouvoirs antioxydants se sont avérés quasi équivalents voire supérieurs à celui de l'acide ascorbique. L'étude détaillée des fractions obtenues à partir des huiles essentielles de *L. crithmoides* et *S. inaequidens* a mis en évidence que l'activité antioxydante est exclusivement imputable aux composés oxygénés. Plus particulièrement les alcools et les phénylpropanoïdes. Nos résultats n'ont pas permis d'attribuer l'activité antioxydante à un composé unique toutefois, des synergies évidentes entre composés polaires et en particulier les alcools sont à l'origine d'une activité accrue.

IV.2. Les Activités anticorrosives des huiles essentielles

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons entrepris l'étude des activités anticorrosives des huiles essentielles. Ce travail sur la recherche d'inhibiteurs de la corrosion des métaux à partir d'huiles essentielles est le fruit d'une collaboration récente et fructueuse avec l'équipe de Chimie du Laboratoire des Substances Naturelles et Synthèse et Dynamique Moléculaire de l'Université d'Errachidia au Maroc, et en particulier Monsieur le Professeur Lhou Madjidi. Il représente une démarche innovante, comme l'atteste le faible nombre de publications sur le sujet. Cette partie s'organise en deux sous parties qui présentent successivement :

- (i) un recueil bibliographique intégrant une description du phénomène de corrosion, les mécanismes et les moyens de détermination des activités anticorrosives puis une revue des effets anticorrosifs des huiles essentielles décrits dans la littérature puis ;
- (ii) les résultats des activités anticorrosives des huiles essentielles de *S. angulatus*, *S. inaequidens*, *L. crithmoides* et *X. italicum*

IV.2.1. Introduction

Selon la norme AFNOR NFT30-001 (AFNOR, 1988), le phénomène de corrosion peut être défini par la dégradation de l'état métallique initial pouvant aller jusqu'à sa destruction sous l'action du milieu ambiant et/ou par un processus autre que mécanique. Selon la norme ISO 8044 (1999), elle peut être définie comme un ensemble d'interactions entre un métal et son environnement conduisant à des changements dans les propriétés du métal aboutissant à une altération significative de la fonction du métal.

De ce fait, on peut retenir la corrosion comme le résultat des interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc...). Elle peut se présenter sous différentes formes : uniforme, galvanique (dite bimétallique), caverneuse, par piqûres ou sous contrainte (Fontana, 2005). Evans en 1929 (Evans, 1929) puis Wagner & Traud (1938) en 1938, sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique. Au contact d'un milieu corrosif, il se crée une différence de

potentiel à l'interface métal/milieu, laquelle va générer la formation d'une pile provoquant ainsi la décomposition du métal (Fontana, 2005). Signalons enfin, que la corrosion peut résulter de phénomènes chimiques mais elle peut aussi être induite par des micro-organismes (bactéries, micro-algues etc..), on parle alors de « fooling » ou « bio-salissures », phénomène très connue dans l'industrie navale (Fontana, 2005, Marchal, 1999).

La corrosion est un phénomène naturel complexe qui demeure un problème majeur dans de nombreux domaines de l'industrie. Son impact sur l'économie mondiale et dans la sécurité humaine s'avère d'une importance capitale. C'est en effet une source de gaspillage de matières premières générant des coûts financiers et énergétiques très élevés en limitant la durée de vie des matériaux. On estime ainsi à 150 millions de tonnes la perte annuelle en acier, ce qui selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion (OMC) représente un manque à gagner d'environ 3 à 4% du PIB de l'ensemble des pays industrialisés (Li *et al.*, 2009).

Il existe divers moyens de lutte contre la corrosion, tel que l'application d'un revêtement métallique ou non métallique ou bien la galvanisation des métaux (Landolt, 1993). Cependant ces techniques s'avèrent souvent inadaptées quand le métal est exposé à un milieu corrosif (eau, solution alcaline ou acide) pendant une longue période (Jones, 1992). De ce fait la meilleure solution, à ce jour, d'un point de vue aussi bien pratique qu'économique est l'ajout d'inhibiteur de corrosion directement dans le milieu (Uhlig, 1971).

On distingue deux types d'inhibiteurs (Fiaud *et al.*, 2002) :

Les inhibiteurs minéraux : Ils sont essentiellement utilisés dans les milieux neutres ou alcalins. Ce sont souvent des anions ou des cations tels que les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} mais aussi des chromates, des phosphates, des molybdates, des nitrates et des nitrites.

Les inhibiteurs organiques : Ce sont les plus utilisés en milieu acide, il s'agit de molécules organiques présentant des groupements fonctionnels, amine ($-\text{NH}_2$), alcool ($-\text{OH}$), thiol ($-\text{SH}$) et acide carboxylique ($-\text{COOH}$).

Ces derniers vont agir en formant une barrière protectrice à la surface du métal selon deux procédés (Bommersbach, 2005). Les molécules inhibitrices vont, soit s'adsorber via des interactions de faibles énergies, type *Van der Waals*, on parlera alors de physisorption, soit former un édifice covalent en s'intégrant au sein même de la structure de la surface métallique, on parlera, alors, de chimisorption entre le métal et l'inhibiteur (Antropov, 1962).

L'inhibiteur ainsi lié au métal va modifier les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites cathodiques (siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit en bloquant chacun des sites (anodique et cathodique), on parle alors d'inhibition mixte (Singh & Quraishi, 2009).

De nos jours les solutions acides sont largement utilisées dans de nombreux procédés de l'industrie tels que le décapage des métaux en sidérurgie et la stimulation des gisements dans l'industrie pétrolière (Abd El-Maksoud & Fouda, 2005 ; Wang *et al.*, 2003). Parmi les acides utilisés on retrouve principalement des acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, -sulfurique, -ortho-phosphorique ou -nitrique. L'agressivité de ces solutions acides, rend nécessaire et indispensable l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion afin d'éviter l'attaque des matériaux métalliques (Uhlig, 1971). Pour pallier ce problème l'utilisation d'inhibiteurs organiques est largement répandue. Cependant la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour l'homme et l'environnement (Left *et al.*, 2013). Par conséquent, devant la problématique environnementale et sanitaire et devant l'importance de l'enjeu que représente la maîtrise du phénomène de corrosion, depuis quelques années un challenge intéressant consiste à rechercher de nouveaux inhibiteurs, synthétiques (Bouklah & Hammouti, 2006 ; Bouyanzer *et al.*, 2010 ; Labjar *et al.*, 2010), ou hémi-synthétiques (Bammou *et al.*, 2011 ; Benabdellah *et al.*, 2006 ; Boumhara *et al.*, 2014 ; Bouyanzer & Hammouti, 2004 ; Kumar *et al.*, 2008 ; Ouachikh *et al.*, 2009) et plus récemment des inhibiteurs naturels contenus dans des extraits de végétaux aux solvants (Bouklah & Hammouti, 2006 ; Bouyanzer *et al.*, 2010 ; Kumar *et al.*, 2008 ; Left *et al.*, 2013) ou dans des huiles essentielles (Left *et al.*, 2013) obtenues à partir de plantes aromatiques et médicinales.

A. Détermination des activités et des mécanismes anticorrosifs

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation de méthodes expérimentales spécifiques pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. Pour cela, on distingue deux grands types de méthodes de mesure : Les mesures gravimétriques (méthode de la perte de masse) et les mesures électrochimiques.

La gravimétrie est la méthode la plus ancienne pour l'évaluation de la corrosion des métaux et l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur (Evans & Braddick, 1971 ; Modi *et al.*, 1998 ; Payan, 2001). Son principe est basé sur la mesure de la perte de masse Δm d'un métal de surface "S" immergée dans une solution agressive pendant un certain temps "t". Elle

s'effectue à température constante en l'absence et en présence d'un gradient de concentration croissant en inhibiteur. Mais aussi à concentration constante en faisant varier la température du système. Elle reflète le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, elle est simple à mettre en œuvre mais elle est insuffisante pour décrire tous les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. De ce fait, en complément, on fait souvent appel à des méthodes électrochimiques.

Ces dernières peuvent être classées en deux catégories: Les méthodes électrochimiques stationnaires (Payan, 2001) et les méthodes électrochimiques non-stationnaires dites transitoires (Gabrielli, 2002). Parmi les premières la plus usitée est la mesure de polarisation potentiodynamique (Payan, 2001). Elle permet l'obtention de courbes de polarisation du métal en milieu corrosif en l'absence et en présence d'inhibiteur et ainsi elle renseigne davantage sur la qualité anodique, cathodique ou mixte de l'inhibition. Le tracé des courbes de polarisation permet de caractériser l'influence de l'inhibiteur sur la cinétique de chacune des deux réactions élémentaires (anodique et cathodique) de l'électrode de travail. Cela permet de déterminer le caractère et le type de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte. Ainsi, trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- cinétique de diffusion pure ou de transport de matière ;
- cinétique mixte (activation + diffusion).

Parmi les méthodes transitoires, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode complémentaire à celle du tracé des courbes stationnaires. Elle permet une analyse complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur à l'interface électrochimique. C'est la méthode la plus apte à répondre aux questions mécanistiques sur la nature des interactions électrode/électrolyte, telles que les phénomènes de transfert de charge et le transport de matière (Gabrielli, 2002). En effet, l'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche, zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

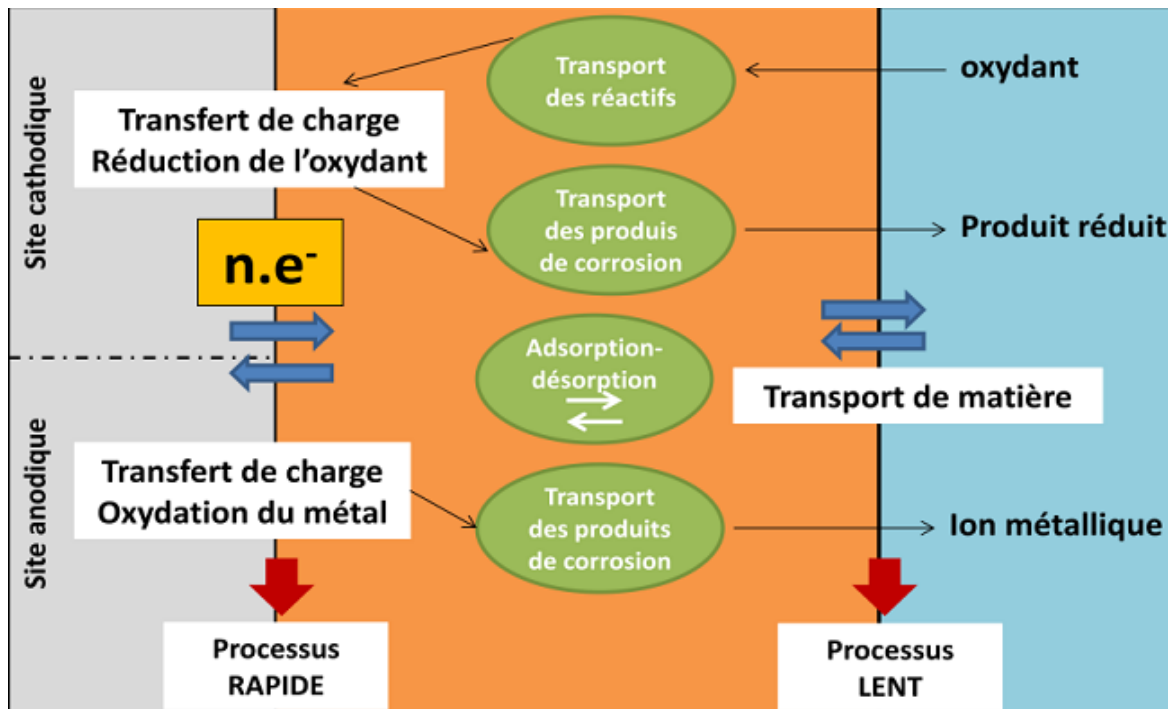


Figure IV.4 : Principe de l'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique.

En plus de la détermination de l'activité anticorrosive au sens propre du terme il est possible d'apprécier la manière dont le métal est recouvert par un inhibiteur. Pour cela on se réfère très fréquemment à trois modèles thermodynamiques, fonctions du taux de recouvrement de l'inhibiteur θ (Riggs, 1973). θ se définit comme le rapport entre le nombre de sites occupés par la molécule inhibitrice sur le nombre total de sites actifs de l'électrode métallique, cette valeur exprime le nombre de sites actifs bloqués par une molécule inhibitrice.

Ainsi on distingue les isothermes d'adsorption (i) de *Langmuir* qui suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les différents adsorbats et que chaque molécule d'adsorbat occupe un site à la surface de métal, (ii) de *Frumkin* qui au contraire suppose qu'il existe des interactions attractives ou répulsives entre les différents adsorbats à la surface du métal et (iii) de *Temkin* venant mettre en évidence un effet de couverture à couches multiples (Boer, 1968 ; Labjar *et al.*, 2010 ; Langmuir, 1917). Ces isothermes s'obtiennent en traçant les droites illustrant l'évolution de la concentration de l'inhibiteur ($C_{(inh)}$) en fonction de θ (Langmuir, 1917). Le choix de l'isotherme d'adsorption appropriée, est confirmé par la valeur du coefficient de corrélation (R^2) et la valeur de la pente qui doivent être au voisinage de 1. L'isotherme définie par ces termes est considérée comme modèle de la nature des interactions entre la ou les substances inhibitrices et le métal.

D'après [Ivanov \(1986\)](#), l'efficacité inhibitrice (E_w) d'un inhibiteur en fonction de la température renseigne grandement sur la nature de ses interactions avec le métal. En effet si celle-ci augmente dans le sens de l'augmentation de la température cela signifiera que l'inhibiteur est fortement lié au métal par le biais d'interactions de forte énergie donc par chimisorption alors que si elle diminue cela signifie que l'inhibiteur se désorbe au fur et à mesure du gradient de température et de la dissolution du métal. Dans ce cas, ce sera, au contraire, révélateur d'interactions de faible énergie donc de physisorption ([Putilova et al., 1961](#)).

D'une manière générale, il est admis que l'effet de la température sur la réaction d'inhibition de la corrosion est très complexe. Sous l'effet de la chaleur, les interactions entre l'inhibiteur et la surface du métal sont modifiées et l'action de l'inhibiteur s'en trouve alors impacté ([Bommersbach et al., 2005](#)). De ce fait, il est nécessaire de se référer à des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation du système (E_a^0), l'enthalpie (ΔH_a^0) et l'entropie d'activation (ΔS_a^0) mais aussi l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) qui sont susceptibles de nous renseigner sur les mécanismes mis en jeu (type d'adsorption, spontanéité de la réaction d'inhibition, etc...) ([Orubite & Oforka, 2004](#) ; [Wahdan et al., 2002](#)). En effet, en milieu acide la vitesse de corrosion W est fonction de la température et répond alors à l'équation d'Arrhenius. Ainsi il est possible de calculer les valeurs des énergies d'activation (sans et avec substance inhibitrice), de l'enthalpie d'activation et de l'entropie d'activation. De la même manière l'enthalpie libre d'activation s'obtient à partir de l'expression ci-dessous et le coefficient d'équilibre du processus d'adsorption k se détermine à partir de la courbe de l'isotherme décrivant le système ([Arab & Noor, 1993](#) ; [Langmuir, 1917](#)).

$$\Delta G_{ads}^0 = -R.T.\ln(55,5.k)$$

Ainsi pour un système donné, une énergie d'activation (E_a^0) dont la valeur est comprise entre 40-80 kJ. mol⁻¹, une enthalpie (ΔH_a^0) inférieure à 80 kJ. mol⁻¹ et une enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) inférieure à 20 kJ. mol⁻¹ (indépendamment du signe) seront révélatrices d'une physisorption de l'inhibiteur. A contrario, une E_a^0 entre 80-100 kJ. mol⁻¹, une ΔH_a^0 supérieure à 100 kJ. mol⁻¹ et une ΔG_{ads}^0 supérieure à 40 kJ. mol⁻¹ seront plus apparentées à un mécanisme d'adsorption chimique ([Orubite & Oforka, 2004](#) ; [Wahdan et al., 2002](#)).

B. Revue des travaux effectués sur les activités anticorrosives des huiles essentielles.

Depuis quelques années un intérêt tout particulier a été apporté à l'activité anticorrosive des huiles essentielles du fait de leur caractère non toxique et de leur bonne biodégradabilité. A notre connaissance, on dénombre 27 études (Bammou *et al.*, 2010, 2011 ; Benabdellah *et al.*, 2006 ; Bendahou *et al.*, 2006 ; Boumhara *et al.*, 2014 ; Bouyanzer & Hammouti 2004 ; Bouyanzer *et al.*, 2006a, 2006b, 2007 ; Chaieb *et al.*, 2004 ; Chetouani *et al.*, 2004 ; Cristofari *et al.*, 2011 ; Darriet *et al.*, 2013 ; El Ouariachi *et al.*, 2010 ; Gualdrón *et al.*, 2013 ; Halambek *et al.*, 2013a ; Houbairi *et al.*, 2013 ; Lahhit *et al.*, 2011 ; Ouachikh *et al.*, 2009 ; Poongothai *et al.*, 2009 ; Potgieter *et al.*, 2012 ; Zerga *et al.*, 2009 ; Znini *et al.*, 2011a, 2011b, 2012a, 2012b, 2012c) qui décrivent les activités anticorrosives de 35 échantillons d'huiles essentielles d'origines diverses. Les pouvoirs inhibiteurs de ces huiles essentielles ont été très souvent déterminés en présence d'acide chlorhydrique comme solution corrosive ; ce qui est le cas de 18 études (Bammou *et al.*, 2010, 2011 ; Benabdellah *et al.*, 2006 ; Bouyanzer *et al.*, 2006a, 2006b, 2007 ; Chaieb *et al.*, 2004 ; Chetouani *et al.*, 2004 ; Darriet *et al.*, 2013 ; Gualdrón *et al.*, 2013 ; Halambek *et al.*, 2013a ; Lahhit *et al.*, 2011 ; Ouachikh *et al.*, 2009 ; Poongothai *et al.*, 2009 ; Potgieter *et al.*, 2012 ; Zerga *et al.*, 2009 ; Znini *et al.*, 2011a, 2012b) contre sept en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) (Cristofari *et al.*, 2011 ; El Ouariachi *et al.*, 2010 ; Ouachikh *et al.*, 2009 ; Potgieter *et al.*, 2012 ; Znini *et al.*, 2011b, 2012a, 2012c), deux en présence d'acide ortho-phosphorique (H_3PO_4) (Bammou *et al.*, 2011 ; El Ouariachi *et al.*, 2010) et seulement une étude en présence d'acide nitrique (HNO_3) (Houbairi *et al.*, 2013). Ces travaux concernent en grande majorité la recherche d'inhibiteurs de la corrosion des alliages de l'acier (Benabdellah *et al.*, 2006 ; Bendahou *et al.*, 2006 ; Boumhara *et al.*, 2014 ; Bouyanzer & Hammouti 2004 ; Bouyanzer *et al.*, 2006a, 2006b, 2007 ; El Ouariachi *et al.*, 2010 ; Ouachikh *et al.*, 2009 ; Poongothai *et al.*, 2009 ; Znini *et al.*, 2011a, 2012b), de l'acier doux (Bammou *et al.*, 2010 ; Cristofari *et al.*, 2011 ; Darriet *et al.*, 2013 ; Gualdrón *et al.*, 2013 ; Znini *et al.*, 2011b) et de l'acier inoxydable (Potgieter *et al.*, 2012) ; ils concernent moins souvent d'autres alliages ferriques tel que le fer blanc (Bammou *et al.*, 2010, 2011) ou le fer/carbure (Lahhit *et al.*, 2011), le fer lui-même (Chetouani *et al.*, 2004) ou d'autre métaux tels que l'aluminium (Halambek *et al.*, 2013a) ou le cuivre (Houbairi *et al.*, 2013).

Le pouvoir anticorrosif de ces huiles essentielles s'étend de 13% à 5g/l pour l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* d'Afrique testée en présence de H_2SO_4 sur de l'acier inoxydable (Potgieter *et al.*, 2012) jusqu'à 97,9% à 2 mg/l pour l'huile essentielle d'*Eryngium*

maritimum de Corse évaluée sur de l'acier doux en présence d'HCl (Darriet *et al.*, 2013). En moyenne, le pouvoir anticorrosif des huiles essentielles testées atteint 68% à des concentrations allant de 0,5g/l à 19g/l. La totalité des huiles essentielles étudiées présentent des caractères inhibiteurs de types cathodique ou mixte à l'exception de l'huile essentielle d'*Astericus graveolens* (Znini *et al.*, 2012a) qui présente un caractère anodique. Par ailleurs la totalité des huiles essentielles étudiées se lie au métal par physisorption, excepté l'huile essentielle de *Cedrus atlantica* dont le mécanisme d'inhibition fait appel au phénomène de chimisorption (Bouyanzer *et al.*, 2007). On constate aussi des analogies dans le mode de recouvrement du métal par l'inhibiteur. En effet, 11 huiles essentielles répondent au modèle d'adsorption de l'isotherme de Langmuir (Bammou *et al.*, 2011 ; Boumhara *et al.*, 2014 ; Cristofari *et al.*, 2011 ; Halambek *et al.*, 2013a ; Houbairi *et al.*, 2013 ; Zerga *et al.*, 2009 ; Znini *et al.*, 2011a, 2011b, 2012a, 2012c), cinq ont validé le modèle de l'isotherme de Frumkin (Bouyanzer & Hammouti 2004 ; Bouyanzer *et al.*, 2006a, 2006b ; Chaieb *et al.*, 2004 ; Chetouani *et al.*, 2004) et une seule l'huile essentielle (*Cedrus atlantica*) répond au modèle de Temkin (Bouyanzer *et al.*, 2007).

On remarque que les compositions chimiques des huiles essentielles inhibitrices de corrosion sont dominées par des composés oxygénés. Sur les 20 huiles essentielles dont les compositions chimiques sont rapportées dans la littérature, les composés majoritaires pour 16 d'entre elles sont des monoterpènes oxygénés tels que le 1,8-cinéole, le bornéol, la carvone, l' α et la β -thujone ou encore la pulégone, des sesquiterpènes oxygénés tels que des dérivés du nérolidol dans l'huile essentielle d'*Astericus graveolens* (Znini *et al.*, 2012a). Ce sont le β -eudesmol dans *Warionia saharea* (Znini *et al.*, 2011b) et des cadinol et cadinal dans celle d'*Eryngium maritimum* (Darriet *et al.*, 2013). Signalons, enfin, que l'huile essentielle de *Feoniculum vulgare* (Lahhit *et al.*, 2011), constituée majoritairement de monoterpènes hydrocarbonés tels que le limonène (20,8%), le β -pinène (17,8%) associés à la fenchone (12,5%), a montré un pouvoir anticorrosif de 73% à 3g/l sur un métal de type fer/carbure en présence d'HCl.

Il apparait clairement que l'effet inhibiteur de l'huile essentielle peut être associé à la présence de molécules possédant des groupements fonctionnels polaires de type oxyde, aldéhyde et surtout alcool, favorables aux processus d'adsorption. De plus des effets synergiques entre constituants d'une même huile essentielle semblent intervenir ; ainsi un composé majoritaire testé indépendamment peut présenter une activité différente (Houbairi *et*

al., 2013) et agir selon des mécanismes différents (Faska *et al.*, 2008) que l'huile essentielle globale. De surcroît si l'on se fie aux travaux de Potgieter *et al.* (2012), une huile essentielle ne va pas agir de la même manière selon le métal ou l'alliage et selon la nature de la solution corrosive.

IV.2.2. Activités anticorrosives des huiles essentielles de *Senecio. inaequidens*, *S. angulatus*, *Limbarda crithmoides* et *Xanthium italicum*

En collaboration avec l'équipe de Chimie du Laboratoire des Substances Naturelles et Synthèse et Dynamique Moléculaire de l'Université d'Errachidia au Maroc, nous avons réalisé l'étude des activités anticorrosives des huiles essentielles de *Senecio inaequidens*, *S. angulatus*, *Limbarda crithmoides* et *Xanthium italicum* désignées respectivement par HESI, HESA, HELC et HEXI dans la suite du document et notamment dans les tableaux et figures. Notre travail s'est inscrit dans la recherche de nouveaux inhibiteurs naturels de la corrosion des métaux.

A. Etude gravimétrique

L'ensemble des activités anticorrosives des huiles essentielles, hormis l'huile essentielle de SI, a été déterminé par la méthode gravimétrique. Pour ce faire on a mesuré la perte de masse Δm d'une électrode d'acier que l'on a plongé durant 6 h à 298 K dans 100 ml d'une solution HCl 1M en l'absence et en présence d'un gradient de nos huiles essentielles à concentration croissante.

La détermination des différents Δm nous a permis d'évaluer, d'une part, les variations de vitesse de corrosion W et, d'autre part, les variations d'efficacité inhibitrice E_w , pour chacune des huiles essentielles étudiées. Le **Tableau IV.7** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (W), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice ($E_w\%$) qui représentent la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions, pour différentes concentrations en huiles essentielles testée.

Tableau IV.7: Résultats gravimétriques de corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des huiles essentielles étudiées à 298 K pendant 6 h d'immersion.

Inhibiteurs ^a	Concentration (g/L)	W (mg/h.cm ²) ^b	E _w (%) ^c	θ = E _w /100 ^d
HCl	1 M	0,381	-	
<i>HESI</i>	0,25	0,193	49,36	0,4936
	0,50	0,165	56,60	0,566
	1,00	0,101	73,53	0,7353
	1,50	0,056	85,28	0,8528
	2,00	0,036	90,56	0,9056
<i>HESA</i>	0,25	0,203	46,85	0,4685
	0,50	0,163	57,24	0,5724
	1,00	0,105	72,43	0,7243
	1,50	0,061	83,95	0,8395
	2,00	0,050	86,97	0,8697
<i>HELC</i>	0,25	0,216	43,39	0,4339
	0,50	0,163	57,14	0,5714
	1,00	0,128	66,5	0,665
	1,50	0,102	73,11	0,7311
	2,00	0,084	77,85	0,7785
<i>HEXI</i>	0,25	0,146	41,7	0,417
	0,50	0,124	50,37	0,5037
	1,00	0,106	62,12	0,6212
	1,50	0,098	71,26	0,7126
	2,00	0,091	74,11	0,7411

a : Huiles essentielles utilisées comme inhibiteur de la corrosion ; *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

(E_w) dépendent de la concentration en huile essentielle (C_{inh}). En effet, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en huile essentielle, ce qui signifie que les quatre huiles essentielles étudiées inhibent la corrosion de l'acier dans HCl 1M d'une manière dose-dépendante (**Figures IV.5 & IV.6**).

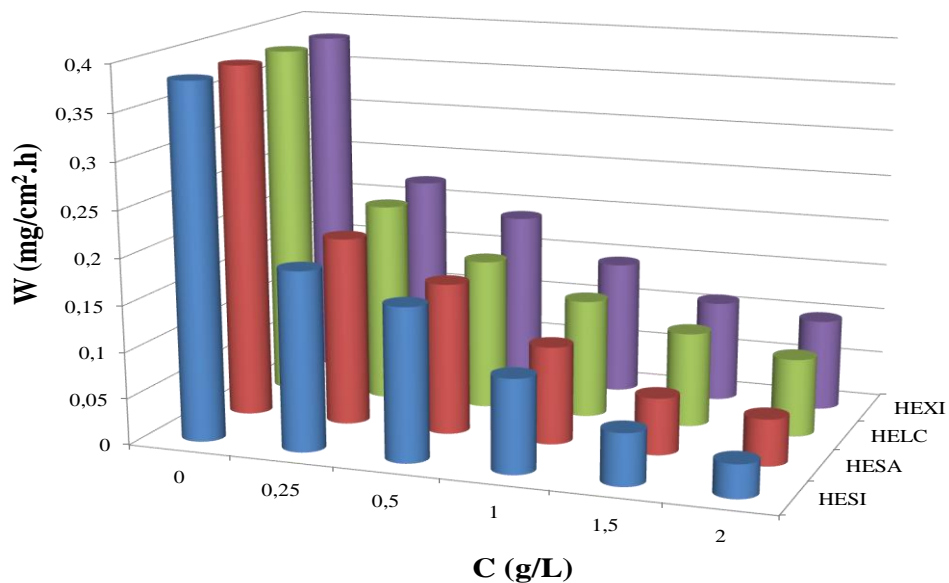


Figure IV.5: Variation de la vitesse de corrosion (W_{cor}) de l'acier dans HCl 1M en présence des quatre huiles essentielles étudiées à 298 K pendant 6 h d'immersion. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

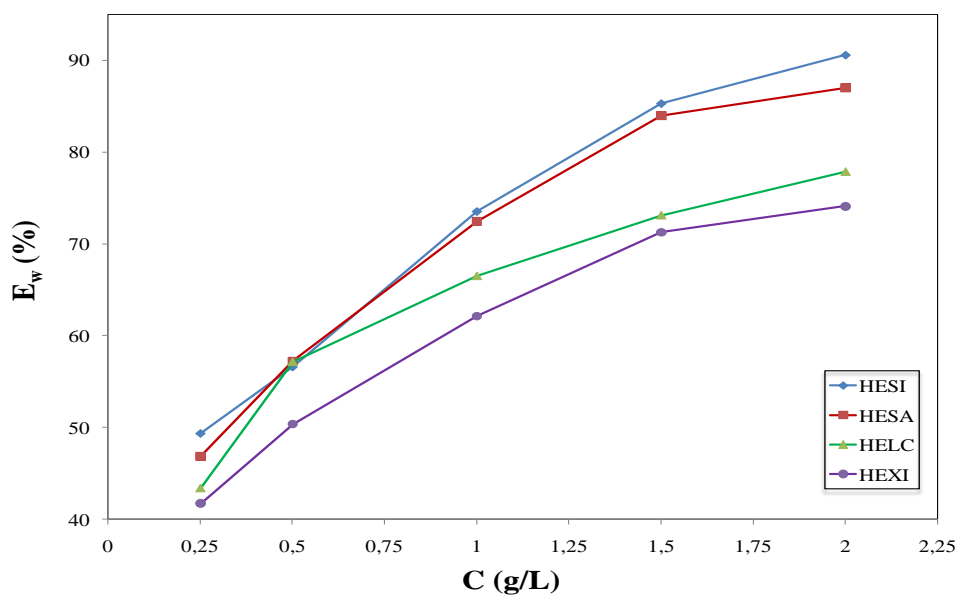


Figure IV.6: Variation de l'efficacité inhibitrice (E_w) de l'acier dans HCl 1M en présence des quatre huiles essentielles étudiées à 298 K pendant 6 h d'immersion. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

L'analyse des résultats rapportés dans le **Tableau IV. 7**, nous permet de conclure que les quatre huiles essentielles étudiées présentent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. En effet, l'efficacité inhibitrice atteint des valeurs

maximales de 90,56%, 86,97%, 77,85% et 74,11% en présence de 2 g/l respectivement de l'huile essentielle de *S. inaequidens*, *S. angulatus*, *L. crithmoides* et *X. italicum*. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte θ par l'adsorption des composants des huiles essentielles à la surface de l'acier en la protégeant contre les ions corrosifs de l'acide. Cette protection de la surface de l'acier se fait par un blocage des sites actifs engendrant, ainsi, la formation d'un film protecteur à l'interface acier/solution (Herrag *et al.*, 2010).

L'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de *S. inaequidens* est plus importante et s'avère comme le meilleur inhibiteur des quatre huiles essentielles étudiées. Cette différence de l'efficacité trouve son origine dans la différence des compositions chimiques des quatre huiles essentielles. Dans la suite de nos travaux, nous nous intéresserons à l'huile essentielle de *S. inaequidens* qui s'est révélée être le meilleur inhibiteur des quatre huiles essentielles (E = 90,56%)

B. Etude thermodynamique

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. En général, l'effet de la température sur la réaction d'inhibition de la corrosion est très complexe car de nombreux changements peuvent se produire sur la surface du métal tel que la gravure rapide, la désorption de l'inhibiteur et sa décomposition, l'oxydation et/ou le réarrangement de l'inhibiteur. Ainsi, l'élévation de température peut avoir une incidence importante sur la formation de la couche inhibitrice et sa stabilité. Par conséquent l'étude de l'effet de la température donne des indications sur le mode d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) (Bommersbach *et al.*, 2005).

Afin de déterminer l'effet de cette variable sur le pouvoir inhibiteur des quatre huiles essentielles, nous avons effectué une étude gravimétrique en présence de 2 g/l de chaque huile essentielle à différentes températures comprises entre 303 K et 343 K. Les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et de l'efficacité correspondante sont rassemblées dans le **Tableau IV.8** et dans les **Figures IV.7** et **IV.8**

Tableau IV.8: Effet de la température sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence de 2 g/L de chaque huile essentielle étudiées pendant 1 h d'immersion.

Inhibiteurs	T (K)	W_{inh} mg/cm ² .h	W_0 mg/cm ² .h	E_w %	$\theta = E_w/100$
2 g/l <i>HESI</i>	303	0,362	4,178	91,33	0,9133
	313	0,933	74,186	87,43	0,8743
	323	2,303	11,178	79,4	0,794
	333	5,327	17,369	69,33	0,6933
	343	9,654	19,369	50,16	0,5016
2 g/l <i>HESA</i>	303	0,655	4,178	84,33	0,8433
	313	1,496	74,186	79,83	0,7983
	323	3,709	11,178	66,82	0,6682
	333	8,106	17,369	53,33	0,5333
	343	12,080	19,369	37,63	0,3763
2 g/l <i>HELC</i>	303	0,392	4,178	77,76	0,7776
	313	1,114	4,178	73,33	0,7333
	323	2,535	74,186	65,83	0,6583
	333	4,826	11,178	56,82	0,5682
	343	9,843	17,369	43,33	0,4333
2 g/l <i>HEXI</i>	303	1,135	4,178	72,83	0,7283
	313	2,569	74,186	65,37	0,6537
	323	5,318	11,178	52,42	0,5242
	333	10,555	17,369	39,23	0,3923
	343	13,320	19,369	31,23	0,3123

HESI : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

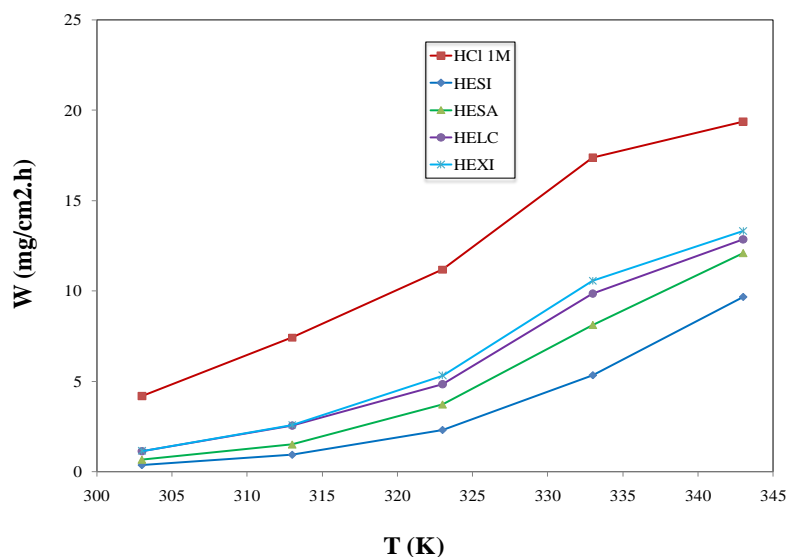


Figure IV.7: Variation de la vitesse de corrosion (W) obtenue par gravimétrie à différentes températures pour les quatre huiles essentielles étudiées. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

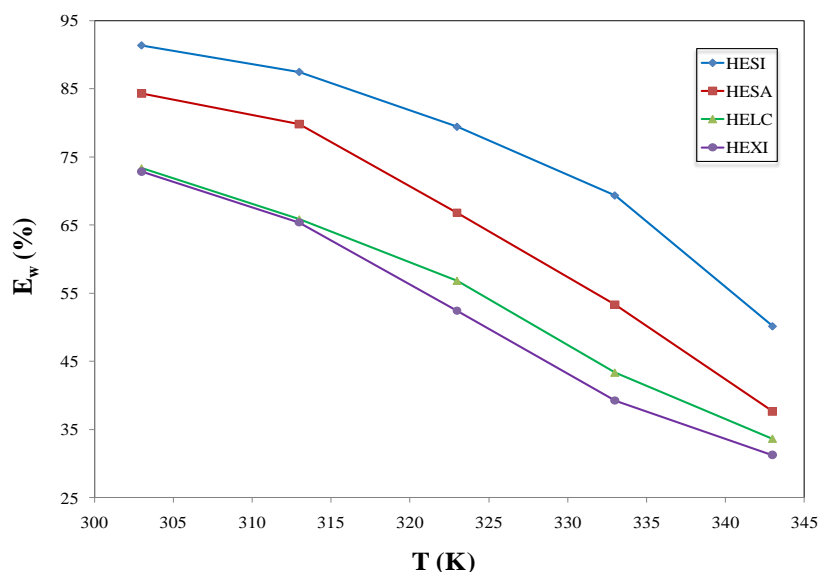


Figure IV.8: Variation de l'efficacité inhibitrice (E_w) obtenue par gravimétrie à différentes températures pour les quatre huiles essentielles étudiées. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

L'examen des données obtenues (**Figures IV.7 & IV.8**) montre bien que la vitesse de corrosion (W) augmente en fonction de la température. Cette augmentation est plus prononcée avec la température pour la solution corrosive seule (HCl 1M) confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Toutefois, en présence des molécules inhibitrices, l'augmentation de la vitesse de corrosion (W_T) est bien plus faible que

celle observée dans le cas du témoin. Nous concluons aussi que l'efficacité inhibitrice (E_w) dépend de la température. En effet, elle diminue avec la température de 303 à 343 K en présence de 2 g/l de chaque huile essentielle. A titre d'exemple, en présence de l'huile essentielle de *S. inaequidens*, avérée meilleur inhibiteur, la diminution de l'efficacité inhibitrice est moins importante (50,16 % à 343K). La diminution de l'efficacité inhibitrice peut être attribuée à l'augmentation du taux de dissolution de l'acier liée à la désorption partielle de l'HE de la surface métallique avec l'augmentation de la température (Schorr, &Yahalom, 1972). En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée par Ammar & El Khorafi (1973) comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente.

C. Les paramètres cinétiques d'activation (E_a , ΔH^a , ΔS^a)

En solution acide, la dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation :

$$W_{\text{corr}} = k \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1)$$

où W_{corr} est la vitesse de corrosion de l'acier en ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$), E_a est l'énergie d'activation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), k est un facteur pré-exponentiel, T est la température absolue en K.

La **Figure IV.9** illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Ln } W_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations en huile essentielle. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation (**Tableau IV.9**).

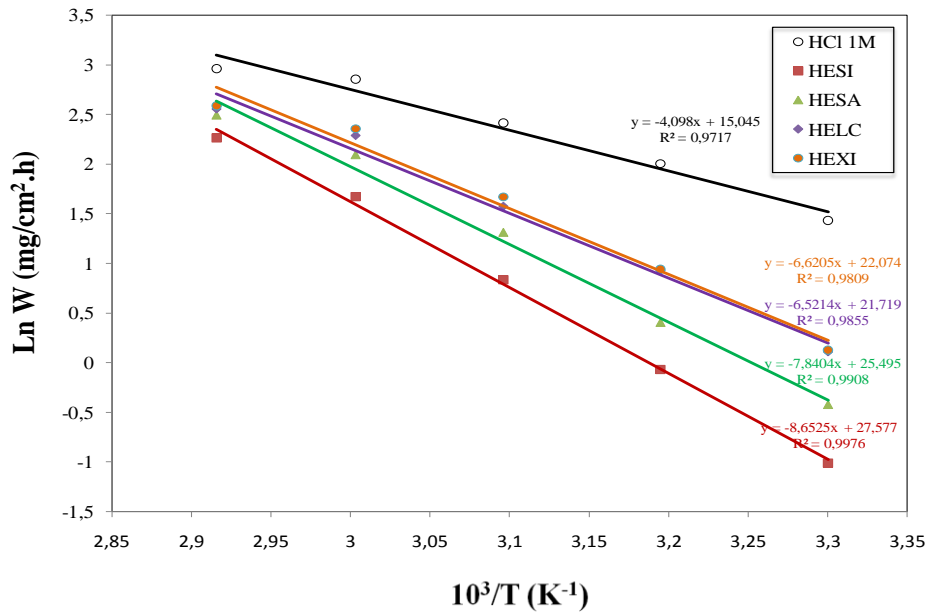


Figure IV.9: Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu acide HCl 1M en absence et en présence de 2 g/l des quatre huiles essentielles étudiées pendant 1h d'immersion. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

Pour accéder aux caractéristiques cinétiques d'activation telles que l'enthalpie (ΔH°_a) et l'entropie d'activation (ΔS°_a), nous avons utilisé l'équation de transition d'Arrhenius ou celle du complexe activé (Bockris & Reddy, 1973):

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{RT}\right) \quad (2)$$

où h est la constante de Plank ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s), N est le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$), $\frac{R}{N} = K_b = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$ est la constante de Boltzmann, ΔH°_a est l'enthalpie d'activation et ΔS°_a est l'entropie d'activation.

La **Figure IV.10** illustre la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'acide seul et pour les différentes concentrations. Les droites obtenues ont une pente égale ($-\Delta H^{\circ}_a/R$) et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(K_b/h) + \Delta S^{\circ}_a/R]$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH°_a et ΔS°_a . Les valeurs sont données dans le **Tableau IV.9**.

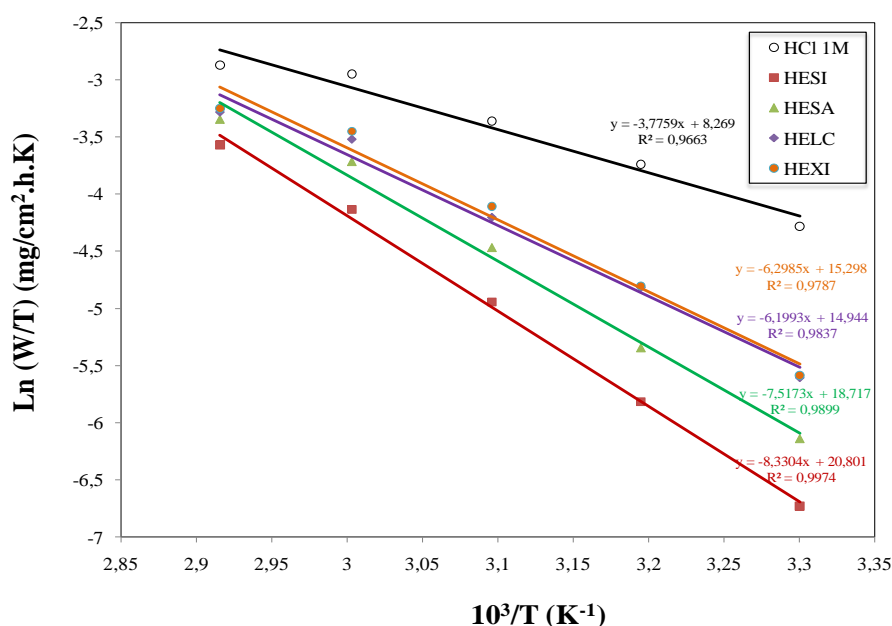


Figure IV.10: Variation s de Ln (W/T) en fonction de (1/T) de l'acier en absence et en présence de 2 g/L des quatre huiles essentielles étudiées. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

Tableau IV.9: Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° , ΔS_a°) de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 2 g/l des quatre huiles essentielles étudiées.

Inhibiteurs ^a	E_a^b (KJ. mol ⁻¹)	$\Delta H_a^\circ c$ (KJ. mol ⁻¹)	$E_a - \Delta H_a^\circ$ (KJ. mol ⁻¹)	$\Delta S_a^\circ c$ (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹)
HCl 1M	34,10	31,41	2,69	-128.86
+2 g/l <i>HESI</i>	71,98	69,29	2,69	-24.62
+2 g/l <i>HESA</i>	65,23	62,54	2,69	-41,96
+2 g/l <i>HELC</i>	54,26	51,57	2,69	-73.38
+2 g/l <i>HEXI</i>	55,08	52,40	2,68	-70,40

a : *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*.

b : Energie d'activation

c : Entropie d'activation

Les données rapportées dans le **Tableau IV.9** montrent clairement que les valeurs des énergies d'activation en présence des quatre huiles essentielles étudiées sont supérieures à la valeur obtenue pour la solution sans inhibiteur. Il est à souligner que la vitesse de corrosion (W) est influencée par l'énergie d'activation (E_a). En général, une valeur élevée de E_a conduit à la plus faible vitesse de corrosion. En outre, une valeur de E_a située entre 40-80 kJ.mol⁻¹ peut être attribuée à l'adsorption physique (physisorption) qui se produit entre les charges des molécules inhibitrices et la charge de la surface de l'acier (Obot & Obi-Egbedi, 2011). Ce

type d'adsorption est souvent lié à la formation d'un film de caractère électrostatique sur la surface du métal.

Les valeurs positives des enthalpies ($\Delta H_a^\circ > 0$) reflètent le caractère endothermique de processus de dissolution de l'acier, ce qui signifie que cette réaction de dissolution est difficile dans le milieu HCl 1M en présence des inhibiteurs (Mu *et al.*, 2004). Nous remarquons aussi qu'en présence des inhibiteurs, la valeur de ΔH_a° est plus élevée que celle du témoin, cela indique que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion augmente en présence de ces inhibiteurs expliquant leur grande efficacité de la protection de l'acier vis-à-vis du milieu corrosif.

Par ailleurs, les valeurs négatives des entropies (ΔS_a°) en présence des quatre huiles essentielles étudiées reflètent la formation d'une couche ordonnée et stable sur la surface de l'acier. Cela implique que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, tout en signifiant qu'une diminution du désordre se produit lors de la transformation des réactifs en complexes activés (Martinez & Stern, 2002).

En outre, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a^\circ$) est de 2,69 kJ.mol⁻¹, qui est approximativement égale à la valeur du produit RT (2,69 kJ.mol⁻¹) à la température moyenne (323 K) du domaine étudié. Ce résultat justifie que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire tel que décrit par l'équation connue des gaz parfaits (El Ouali *et al.*, 2010) :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT \quad (3)$$

D. Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0

En général, le mécanisme d'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique est un processus complexe qui dépend, en outre, des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, de la charge de la surface de métal et la nature des interactions entre le métal et l'inhibiteur. Ainsi, afin d'acquérir une meilleure compréhension du mode d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, les données précédentes ont été testées avec trois types d'isothermes d'adsorption : *Langmuir, Temkin et Frumkin*.

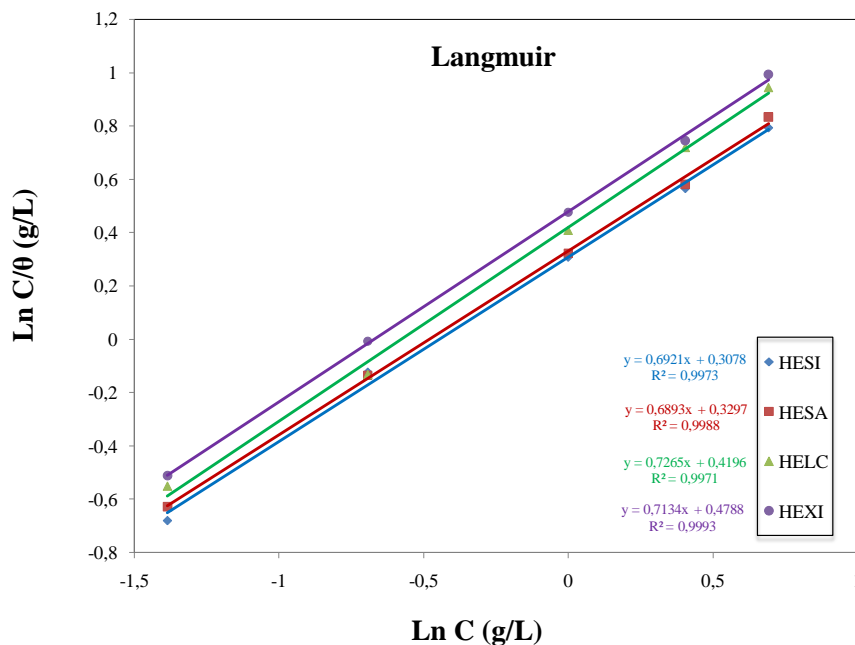
$$\text{Langmuir : } C/\theta = 1/K + C \text{ ou } \ln(C/\theta) = \ln(1/K) + \ln C \quad (4)$$

$$\text{Temkin : } \ln(\theta/C) = \ln K - g\theta \quad (5)$$

$$\text{Frumkin : } \ln\{C * (\theta/((1 - \theta)))\} = \ln K + g\theta \quad (6)$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption (cad la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} , la concentration de l'inhibiteur dans la solution. g est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Afin d'obtenir l'isotherme approprié, le taux de recouvrement de la surface métallique (θ) a été graphiquement établi en fonction de la concentration de l'huile essentielle (C_{inh}). Ainsi, le choix de l'isotherme d'adsorption, présentée graphiquement par une droite, a été confirmé par la valeur du coefficient de corrélation (R^2) et la valeur de la pente qui doivent être au voisinage de 1. La **Figure IV. 11 (a-c)** représentent les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 298 K à partir des valeurs de θ , obtenues par des mesures gravimétriques.



a)

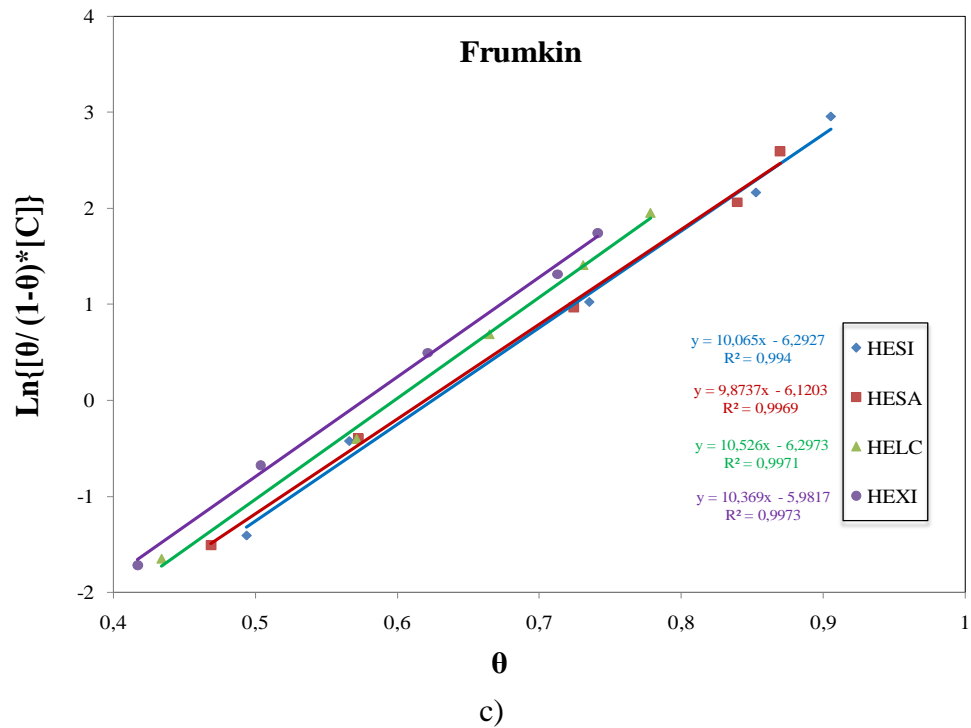
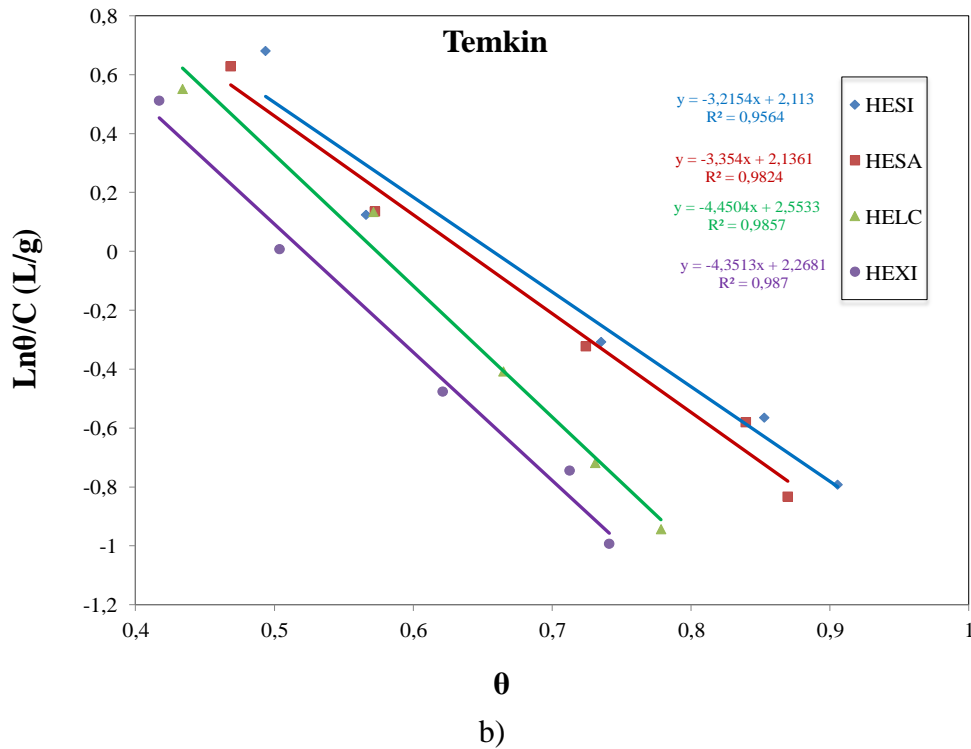


Figure IV.11: Isothermes d'adsorption de Langmuir(a), Temkin (b)et Frumkin(c) de l'acier dans HCl 1 M en présence des huiles essentielles étudiées à 298 K. *HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*

Il est clair dans le cas de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, tous les coefficients de corrélation linéaire (R^2) sont à peu près égaux à 1, et les valeurs de pente sont également proches de 1, ce qui indique que l'adsorption des huiles essentielles sur la surface de l'acier obéit à ce type d'isotherme. Ce résultat montre que les molécules adsorbées n'occupent qu'un

seul site de la surface métallique et qu'elles n'interagissent pas entre elles et avec d'autres espèces adsorbées. De plus, tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites.

L'énergie libre d'adsorption est liée à la constante d'équilibre d'adsorption par la relation suivante:

$$K = \frac{1}{55.5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (7)$$

L'intersection des droites de Langmuir avec l'axe C_{inh}/θ , donne la valeur de la constante d'équilibre K (La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en mol/L (10^3 g/L)).

Les valeurs des constantes d'équilibre K et des énergies libres standard d'adsorption $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculées sont rassemblées dans le **Tableau IV.10**.

Tableau IV.10 : Valeur des constantes d'équilibre (K) et des énergies libres standard d'adsorption ($\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) à 298K en présence des huiles essentielles étudiées dans le milieu HCl 1M.

Inhibiteur ^a	K (L/g)	$-\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ (KJ. mol ⁻¹) ^b
<i>HESI</i>	0,74	-16.38
<i>HESA</i>	0,72	-16.31
<i>HELC</i>	0,68	-16.17
<i>HEXI</i>	0,62	-15,94

a:*HESI* : huile essentielle de *S. inaequidens* ; *HESA* : huile essentielle de *S. angulatus* ; *HELC* : huile essentielle de *Limbarda crithmoides* ; *HEXI* : huile essentielle de *X. italicum*

Les valeurs négatives de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculées à 298 K indiquent que le processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier est spontanée (Wahdan *et al.*, 2002). Il est bien connu que les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ voisines de -20 kJ.mol⁻¹ ou moins sont associés au phénomène de physisorption où l'action inhibitrice est due aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la charge du métal, alors que les valeurs proches de -40 kJ.mol⁻¹ ou plus sont associées à la chimisorption en raison du partage où le partage et/ou le transfert d'électrons des molécules inhibitrices à la surface du métal se produit pour former des liaisons covalentes ou de coordination (Ebenso *et al.*, 2009). Ainsi, dans la présente étude,

les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 au-dessus de -20 kJ mol^{-1} suggèrent que l'action inhibitrice des huiles essentielles étudiées est due aux interactions électrostatiques entre leurs composants et la surface de l'acier (adsorption physique ou physisorption). En outre, la valeur plus négative de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) et la grande valeur de constante d'équilibre (K) de l'huile essentielle de *S. inaequidens*, par rapport à celles d'autres huiles essentielles, suggère que le recouvrement des sites actifs par l'huile essentielle de *S. inaequidens* est meilleure par sa forte adsorption sur la surface métallique, d'où sa meilleure efficacité inhibitrice.

E. Comportement de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par les fractions obtenues de l'huile essentielle de S. inaequidens

Les résultats exposés ci-dessous montrent clairement que l'huile essentielle de SI est le meilleur inhibiteur des quatre huiles étudiées. Ce résultat remarquable, nous a incité à nous intéresser dans la suite de nos travaux à la recherche du composant à l'origine de l'activité inhibitrice de cette huile essentielle. Ainsi, nous avons étudié, dans un premier temps, l'activité anticorrosive de la fraction oxygénée (FO) et de la fraction hydrocarbonée (FH) résultantes du fractionnement de l'huile essentielle globale (Cf partie expérimentale section 4). Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau IV.11**.

Tableau IV.11: Résultats gravimétriques de corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de deux fractions (FH et FO) de l'HESI à 298 K pendant 6 h d'immersion.

Inhibiteurs	C (g/L)	W (mg/h.cm ²)	E _w (%)
	HCl 1 M	0,381	-
FH	0,25	0,168	55,87
	0,5	0,132	65,41
	1,0	0,102	73,12
	1,5	0,083	78,25
	2,0	0,067	82,55
	FO	0,25	0,167
0,5		0,106	72,94
1,0		0,071	75,17
1,5		0,052	81,38
2,0		0,040	86,54

Les résultats obtenus montrent clairement que l'efficacité inhibitrice E_w (%) augmente avec la concentration des deux fractions pour atteindre des valeurs maximale de 82,55 et

86, 54% à 2 g/l pour FH et FO, respectivement. L'activité anticorrosive des deux fractions est étroitement liée au caractère hydrophobe (apolaire) du squelette hydrocarboné pour la FH et au caractère hydrophile (polaire) de groupements fonctionnels de la FO (Fokin *et al.*, 1986). Les résultats obtenus montrent également que les interactions concentration-dépendante, au niveau de l'efficacité de l'huile essentielle globale de *S. inaequidens*, ont été observées lors de la combinaison de deux fractions (FH et FO). Ainsi, un effet antagoniste, voire compétitif, est relevé à faibles concentrations (0,25-1g/L), contrairement aux concentrations élevées (1,5 et 2g/L) où un effet synergique a été observé.

Ces observations sont probablement dues au fait que les terpènes hydrocarbonés, contenus dans la FH, peuvent agir comme des inhibiteurs de type film qui retardent la vitesse de la corrosion du métal en formant une barrière ou un film mince protecteur entre le métal et son environnement (Halambek *et al.*, 2013 ; Rosliza *et al.*, 2010). Ce film hydrophobe contribue, d'une certaine manière, aux interactions entre les composés adsorbés ou les espèces corrosives et le métal (Keddam *et al.*, 1981 ; Knag, 2006). Une étude similaire a montré que l'efficacité inhibitrice (76% à 3 g/l) de l'huile essentielle de *Foeniculum vulgare*, est due à l'adsorption des différents composants de l'huile sur la surface du métal, conduisant ainsi à la formation d'un film qui limite l'effet corrosif de HCl 1M. Cette huile essentielle est caractérisée par la présence majoritaire de monoterpènes hydrocarbonés tels que le limonène (20,8%) et le β -pinène (17,8%) (Lahhit *et al.*, 2011). Par ailleurs, l'efficacité inhibitrice des terpènes oxygénés pourrait être attribuée aux atomes d'oxygène de leurs groupements fonctionnels (O-H, C=O, C-O) ou d'électrons π des cycles aromatiques ou des doubles liaisons présent dans leur structure qui sont connues comme sites actifs de l'adsorption sur la surface métallique. Ces groupements ont également tendance à augmenter l'effet inhibiteur par la formation de chélates avec des cations métalliques. Il a été rapporté que la présence de l'atome d'oxygène combiné à une double liaison dans une molécule peut contribuer, par effet synergique, à la formation d'un polymère complexe sur la surface du métal (Halambek *et al.*, 2010).

En somme, de toute la gamme de concentrations testée, la FO s'est avérée plus efficace que la FH, ce qui suggère que l'activité anticorrosive de cette fraction est due à ses constituants polaires. Cet état des lieux nous a poussé à poursuivre notre démarche en procédant à l'étude de comportement des sous fractions de la fraction FO en particulier la fraction FO₁ constituée quasi intégralement de cacalohastine (cf chapitre III). Ce dérivé

naphtalofuranique (**Figure IV.12**) qui représente 6,8% de l'huile essentielle et 72,8% de la fraction oxygénée a tout particulièrement attiré notre attention.

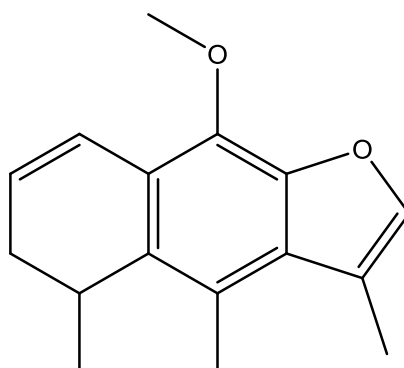


Figure IV.12 : Structure de la cacalohastine

L'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu HCl par la cacalohastine été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le cas de l'huile essentielle globale de *S. inaequidens* et de sa fraction FO et FH. Cette étude nous a permis de déterminer les valeurs de pourcentage d'efficacité inhibitrice E_w (%) et la vitesse de corrosion (W) obtenue à partir de la méthode de perte de masse dans HCl 1 M, en absence et en présence de différentes concentrations de cacalohastine à 298 K comme le montre le **Tableau IV.12**.

Tableau IV.12: Résultats gravimétriques de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1 M en absence et en présence des différentes concentrations de cacalohastine à 298 K pendant 6 h d'immersion.

Inhibiteur	C (g/l) ^a	W (mg/h.cm ²) ^b	E_w (%) ^c
cacalohastine	0,0	0.381	-
	0.25	0.134	64.82
	0.50	0.083	73.54
	1,0	0.053	78.17
	1.5	0.036	82.87
	2,0	0.033	87.17

a : Concentrations en cacalohastine au sein de la solution ; b : Vitesse de corrosion ; c : Efficacité inhibitrice

Les résultats rapportés dans le **Tableau IV.12** montrent que l'efficacité inhibitrice E_w (%) de la Cacalohastine est de même ordre que celle de la fraction FO, ce qui suggère que l'activité inhibitrice de cette fraction résulte, entre autre, de son constituant : la cacalohastine. Nous pouvons noter également que l'efficacité inhibitrice de la cacalohastine est proche du

pourcentage d'inhibition de l'huile essentielle globale de *S. inaequidens*, obtenu à 2 g/l, indiquant aussi que ce composé est en grande partie responsable de l'activité anticorrosive de l'huile essentielle.

L'importance des résultats obtenus avec l'huile essentielle de *S. Inequidens* (identification du composant responsable de son activité anticorrosive), nous a conduits à nous intéresser à son mécanisme d'action.

F. Corrélation entre la structure moléculaire de la cacalohastine, et son activité anticorrosive

En solution aqueuse acide, la cacalohastine peut exister soit sous forme neutre, soit sous la forme protonée (cation) et par conséquent, deux modes d'adsorption sur la surface métallique en milieu acide peuvent avoir lieu. D'une part, les molécules neutres peuvent être adsorbées à la surface de l'acier par chimisorption, impliquant le déplacement des molécules d'eau sur la surface de l'acier soit par le biais du partage et/ou du transfert des paires d'électrons non partagées des atomes d'oxygène et des orbitales vacantes « d » des atomes de la surface métallique ; cela peut se faire par formation de liaisons de type « donneur-accepteur » entre les électrons π du noyau aromatique ou des liaisons multiples et des orbitales vacantes « d » des atomes de la surface métallique. D'autre part, les molécules protonées peuvent être adsorbées à la surface de l'acier par l'intermédiaire du mécanisme de physisorption, impliquant les interactions électrostatiques entre les ions cationiques de la Cacalohastine et les anions chlorures (Cl^-) déjà adsorbés sur la surface métallique. En effet, les ions chlorures apportent un excès de charges négatives au voisinage de la surface métallique ce qui favorise l'adsorption des molécules protonées.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, au niveau moléculaire, de la cacalohastine, à travers sa structure chimique, sur la surface de l'acier, nous avons fait appel aux calculs chimiques quantiques en l'occurrence la méthode DFT (Density Functional Theory). Les calculs théoriques sont effectués en utilisant le programme Gaussian 03. La géométrie du composé étudié a été optimisée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d, p).

Afin de mieux comprendre la réactivité de la cacalohastine, nous avons étudié les propriétés moléculaires liées à sa réactivité, tels que les paramètres électroniques. Ceux-ci

donnent des informations sur la tendance de l'inhibiteur à interagir avec la surface du métal et une telle capacité d'un inhibiteur se trouve en grande partie dans sa distribution électronique.

Il est connu que la réactivité de l'inhibiteur de corrosion est étroitement liée à ses orbitales moléculaires frontières : la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (Fukui, 1982). Ces orbitales moléculaires frontières donnent des informations capitales sur la tendance de l'inhibiteur à interagir avec la surface du métal. En effet, par définition, E_{HOMO} est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie de l'orbitale HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces accepteuses possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, ce qui explique ainsi l'adsorption sur des surfaces métalliques au moyen de paires des électrons π délocalisées (El Adnani *et al.*, 2013). Au contraire, E_{LUMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de l'énergie LUMO signifie que la molécule accepte certainement des électrons (El Adnani *et al.*, 2013). Par conséquent, la différence entre E_{LUMO} et E_{HOMO} représentant l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron dans une molécule ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) et le moment dipolaire (μ) sont également d'une importance à ne plus démontrer. Ainsi, les géométries finales telles que les structures moléculaires optimisées avec un minimum d'énergie, les distributions des densités HOMO et LUMO et la répartition des charges de Mulliken de la cacalohastine en forme neutre et en forme protonée en phase aqueuse, sont donnés dans les figures ci-dessous. Les propriétés chimiques quantiques à savoir, E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, le moment dipolaire (μ), et l'énergie totale de la cacalohastine, en forme neutre et protonée en phase aqueuse, sont rassemblés dans le **Tableau IV.13**.

La **Figure IV.13** montre bien que le cycle benzénique et le cycle furanique de la cacalohastine (9-méthoxy-3,4,5-triméthyl-5,6-dihydrobenzo[f][1]benzofurane) sont dans un même plan, alors que le cycle cyclohex-1,3-diène est dans une conformation *cis*-bateau (enveloppe) légèrement déformée.

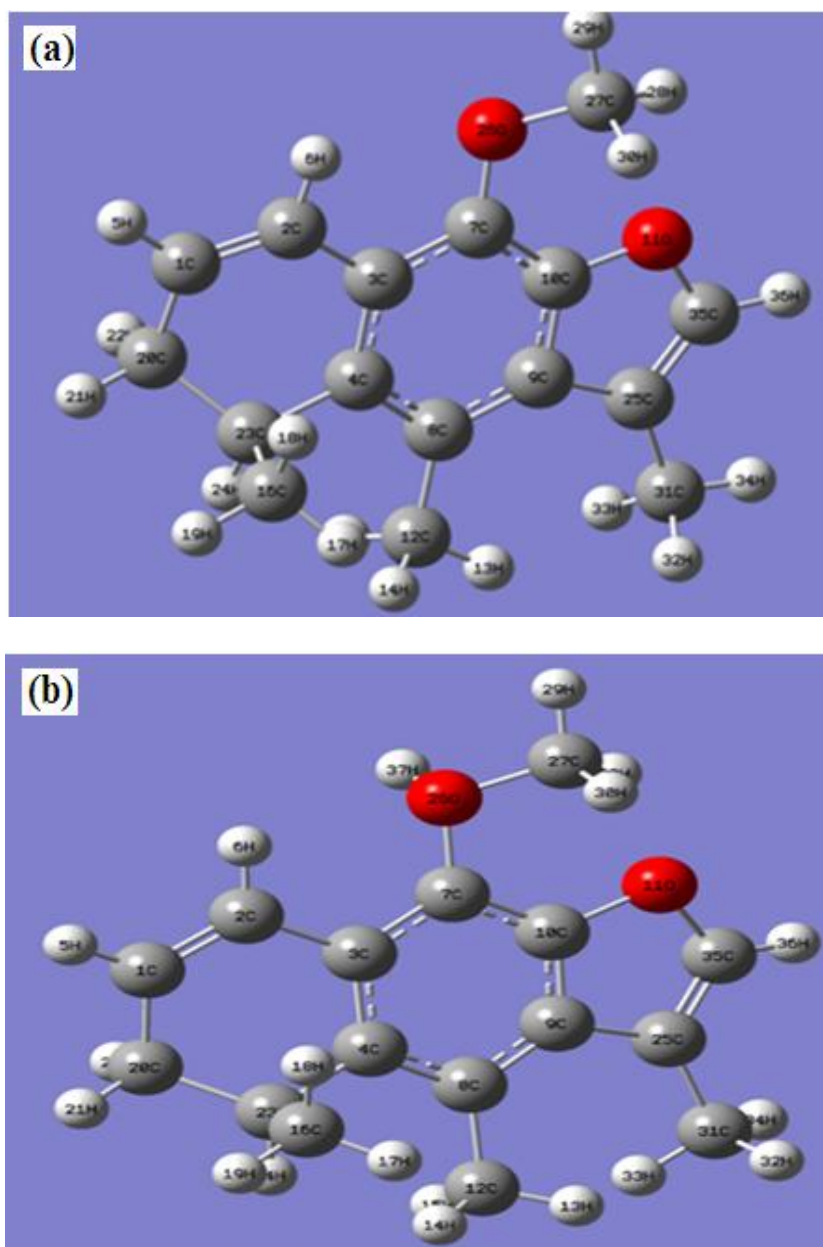


Figure IV.13: Les structures optimisées de cacalohastine en forme neutre (a) et en forme protonée à l'oxygène 26 (b) en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p).

A partir des **Figures IV.14** et **IV.15**, il est clair que les distributions HOMO et LUMO de la cacalohastine sont similaires. Elles sont distribuées sur l'ensemble du fragment de cacalohastine et principalement au long des deux cycles benzofurannique et cyclohexadiénique et sur l'atome d'oxygène du groupement méthoxy. Par conséquent, ce sont les sites privilégiés pour l'interaction de la cacalohastine avec la surface métallique. Ce composé pourrait être donc, à la fois, accepteur et donneur d'électrons.

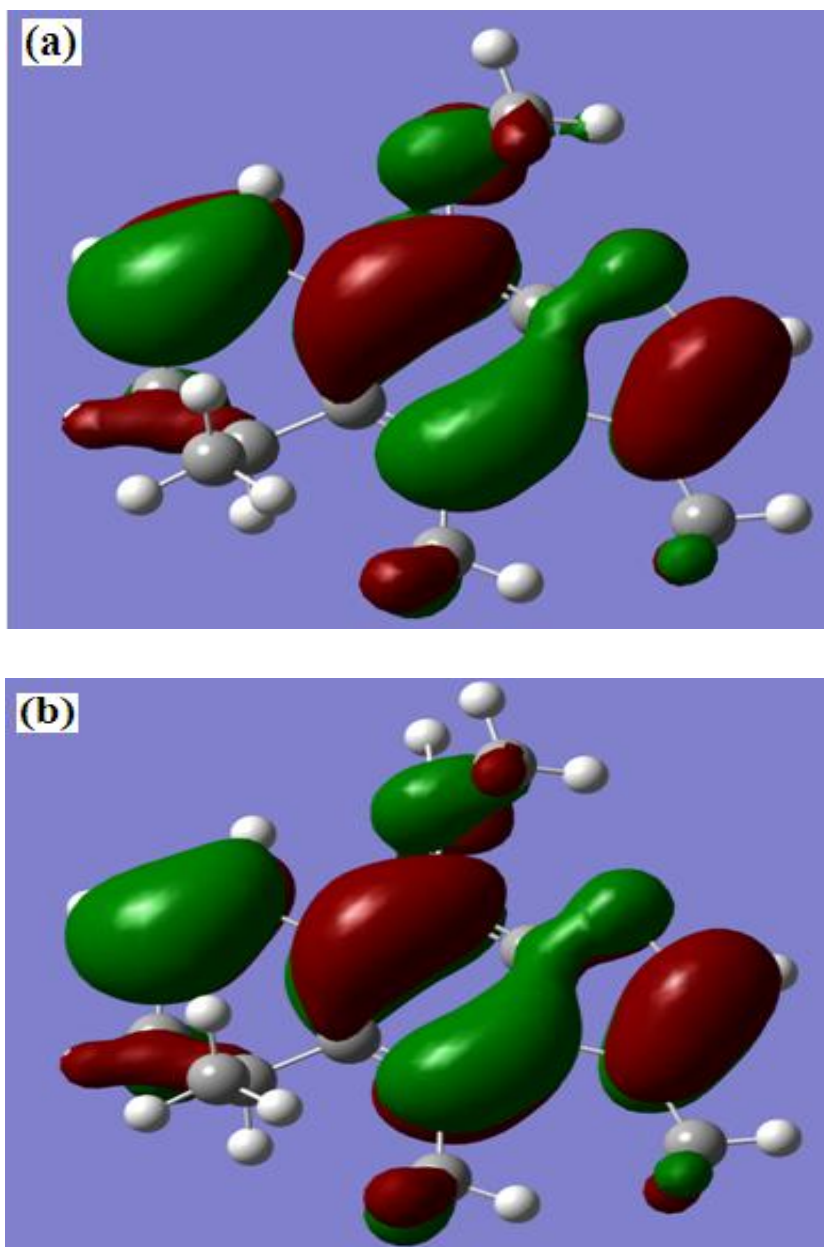


Figure IV.14 : Distributions des densités de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de cacalohastine en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) : (a) forme neutre, (b) forme protonée.

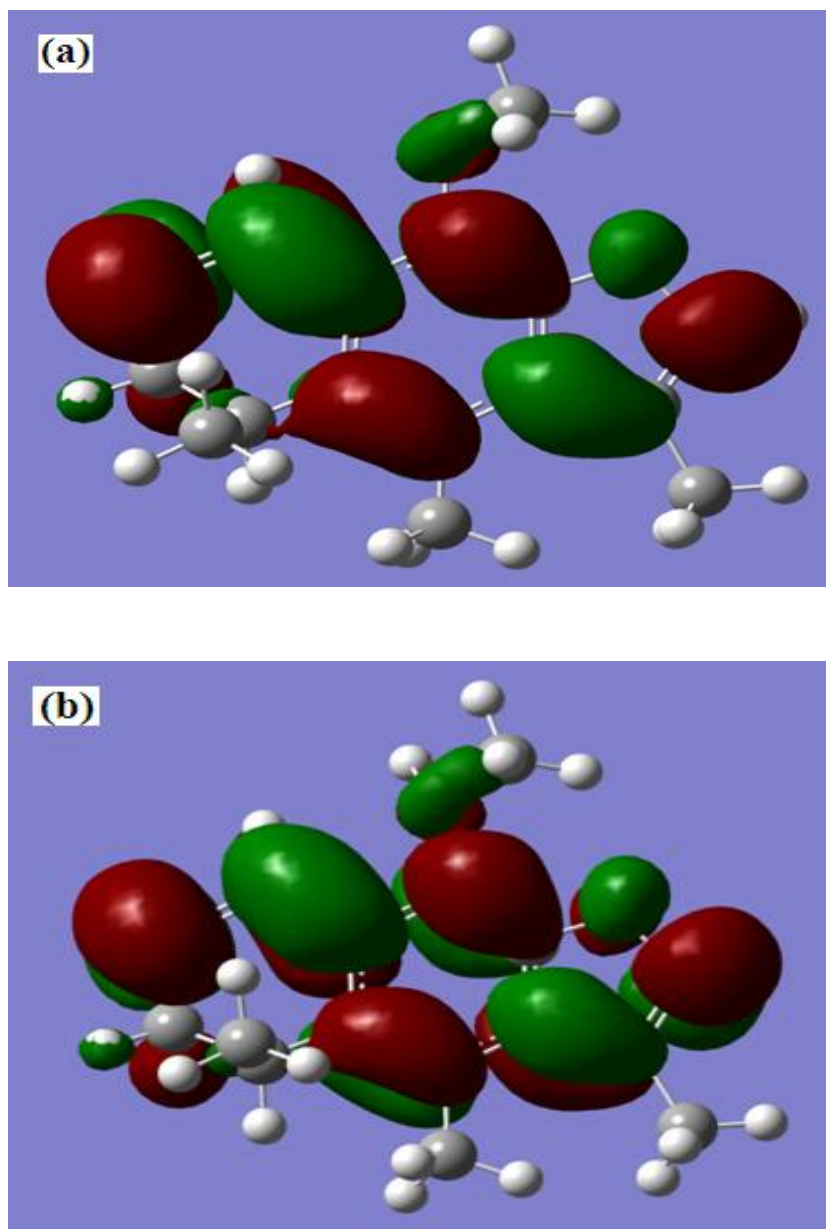


Figure IV.15: Distributions des densités de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de cacalohastine en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) :
 (a) forme neutre, (b) forme protonée.

La **Figure IV.16** montre bien que les deux atomes d'oxygène de la cacalohastine, en forme neutre et protonée, ont des densités de charge élevées, ce qui implique que le site réactif le plus probable pour l'adsorption de ce composé sur la surface métallique est l'un des deux atomes d'oxygène, et plus probablement l'oxygène 26.

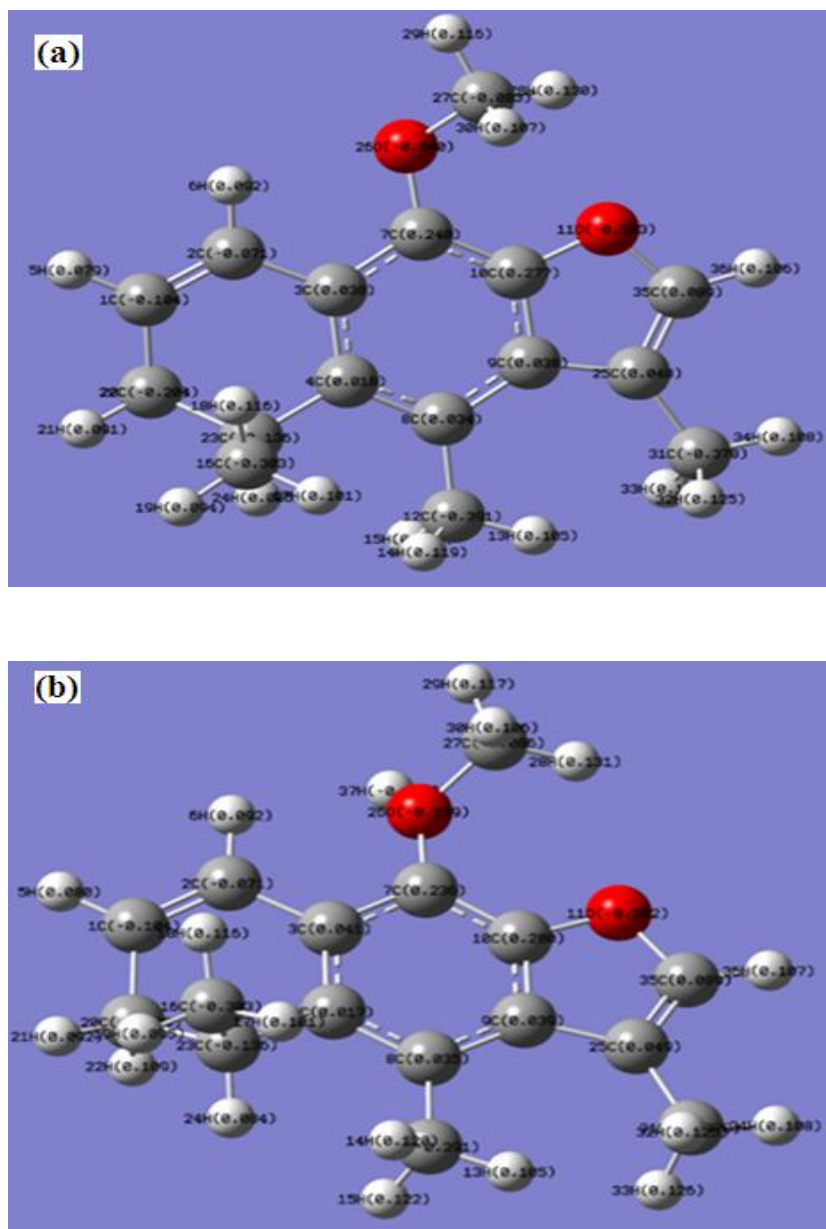
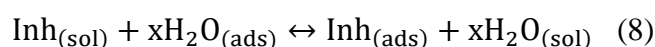


Figure IV.16: Analyse de population des charges de Mulliken de la cacalohastine obtenue par la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) : (a) forme neutre, (b) forme protonée.

Il ressort du **Tableau IV. 13** que la forme neutre de la cacalohastine possède une énergie E_{HOMO} plus importante que la forme protonée, ce qui signifie que sa capacité à donner des électrons est plus faible sous la forme protonée. Ce résultat indique ainsi que l'interaction entre la cacalohastine et la surface de l'acier est de nature électrostatique (physisorption) (Obot & Obi-Egbedi, 2011). Ce résultat est conforté par le signe négatif de E_{HOMO} qui confirme également le mécanisme de physisorption (Obot & Obi-Egbedi, 2010). Ce résultat théorique est en accord avec les valeurs de l'énergie d'activation E_a et ΔG°_a obtenue expérimentalement pour l'huile essentielle de *S. inaequidens* à 2 g/L. Les résultats reportés dans **Tableau IV.13** montrent que ΔE de la cacalohastine est faible sous la forme neutre indiquant que sous cette forme, la cacalohastine peut s'adsorber facilement sur la surface du

métal via des liaisons de coordination entraînant ainsi une bonne efficacité inhibitrice. Ces résultats révèlent que les deux mécanismes (physisorption et chimisorption) sont impliqués dans le processus d'adsorption de la cacalohastine sur la surface métallique.

L'examen du **Tableau IV.13** montre également que le moment dipolaire (μ) de la cacalohastine en forme neutre ($\mu = 1,85$ Debye) et protonée ($\mu = 1,96$ Debye) sont supérieures à celui de H_2O ($\mu = 1,84$ Debye). Par conséquent, l'adsorption de la cacalohastine à partir de la solution aqueuse peut être considérée comme un processus quasi-substitution entre les molécules neutres et protonées de l'inhibiteur dans la phase aqueuse [$inh_{(sol)}$] et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode [$H_2O_{(ads)}$] (Wang *et al.*, 2010) :



où x est le nombre de molécules d'eau remplacées par celles de l'inhibiteur

Tableau IV.13 : Certaines propriétés moléculaires calculées de la cacalohastine par la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) : forme neutre et forme protonée.

Propriétés chimiques quantiques	cacalohastine (forme neutre)	cacalohastine (forme protonée)
Energie Totale (au)	-770,99	-771,49
E_{HOMO} (eV)	-5,11	-5,15
E_{LUMO} (eV)	-0,56	-0,58
ΔE (eV)	4,55	4,57
Moment dipolaire μ (D)	1,85	1,96

G. Etude Electrochimique de l'huile essentielle de *S. inaequidens*

a) Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de *S. inaequidens* sont reportées sur la **Figure IV.19**. Celles-ci ont été obtenues après 6 heures d'immersion à E_{corr} et à une température de 298 K.

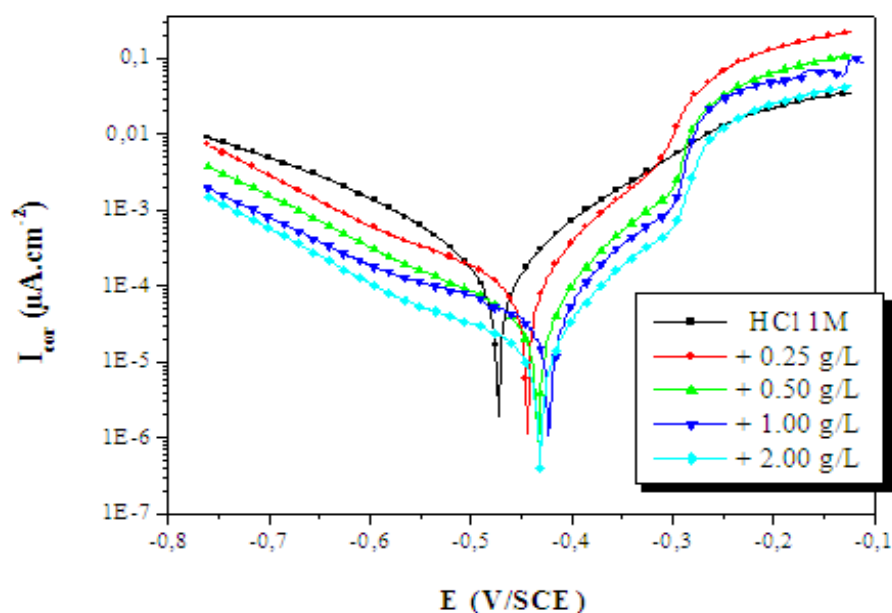


Figure IV.19: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de *S. inaequidens* obtenues à 298 K

Le **Tableau IV.14** regroupe les valeurs des paramètres cinétiques de corrosion, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques précédentes, tels que la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique (β_c) et l'efficacité inhibitrice ($E_I\%$) qui est donnée par la relation (1) :

$$E_I \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

où I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs des densités de courant de corrosion, respectivement, sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par l'extrapolation des lignes cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau IV.14: Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice ($E_I\%$) de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'HESI à 298 K.

Conc. (g/l)	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	E_{cor} (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	E_I (%)
HCl 1M	348	-472	-181	---
0,25	112	-444	-149	67,82
0,50	36	-433	-157	89,66
1,00	28	-422	-150	91,95
2,00	16	-430	-156	95,40

L'examen des courbes de polarisation obtenues montre clairement que l'ajout de l'huile essentielle au milieu corrosif se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique. Cette diminution peut s'expliquer par l'action inhibitrice de

cette huile essentielle sur les réactions partielles cathodiques et anodiques. En effet, la diminution des densités de courant cathodiques reflète l'inhibition de la réaction de dégagement d'hydrogène (H^+/H_2) : $2H^+ + 2e \rightarrow 2H_{ads} \rightarrow H_2$; et la diminution des densités de courant anodiques correspondant à la dissolution du métal selon la réaction : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$. Les branches cathodiques enregistrées présentent un large domaine de linéarité (droites de Tafel) indiquant que la réaction de réduction du proton se fait selon un mécanisme contrôle d'activation pure.

Par ailleurs, une inspection de **Tableau IV.14** nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'HESI entraîne une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et une augmentation de l'efficacité d'inhibition ($E_i\%$), pour atteindre sa valeur maximale, 95,40 %, à 2 g/L. Ce comportement permet de suggérer qu'un film protecteur est formé par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, ce qui confirme que cette HE présente des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. La légère modification des valeurs de β_c lors de l'addition de l'huile essentielle de *S. inaequidens* indique que le mécanisme de réduction du proton n'est pas affecté par l'addition de l'inhibiteur (Bouklah *et al.*, 2004). Ce résultat indique que l'action inhibitrice de cette huile essentielle se fait par blocage des sites cathodiques actifs sur la surface métallique en conduisant à une diminution de la surface nécessaire exposée pour l'évolution de l'hydrogène. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) sont déplacées vers les valeurs positives par rapport au potentiel de corrosion de l'acier en milieu acide dépourvu de l'inhibiteur. Le déplacement maximum de E_{corr} est de 50 mV ce qui indique que l'huile essentielle de *S. inaequidens* agit comme inhibiteur de type mixte avec une tendance anodique (Satapathy *et al.*, 2009). Cependant, le changement de l'allure des courbes anodiques dans le cas d'une forte polarisation anodique est observé (à partir de -300 mV/ECS) ; il apparaît une augmentation brusque et brutale des densités de courant anodique. Cette caractéristique du courant est associée au développement de la corrosion localisée qui prédit une attaque par piqûres de la surface qui peut être associée à la désorption des composants de l'huile essentielle et par conséquent à la dégradation du métal. Ce potentiel peut être défini comme le potentiel de piqûre (E_{pit}) qui est définie comme le potentiel au dessous duquel la surface du métal reste passive et au-dessus duquel la corrosion par piqûres commence à se développer sur la surface métallique (Galvele, 2005). Le **Tableau IV.15** résume les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), de potentiel de piqueur (E_{pit}) et leur différence ($E_{pit} - E_{corr}$). Il est à noter que si le potentiel de corrosion est proche du potentiel de piqûre, une faible augmentation du potentiel

conduira à une attaque par piqûres, par contre, si l'écart est plus grand, la corrosion par piqûres est difficile de se produire (Halambek *et al.*, 2013).

Tableau IV.15: Valeurs de potentiel de corrosion (E_{cor}), de potentiel de pique (E_{pit}) et leur différence ($E_{\text{pit}} - E_{\text{cor}}$), de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de *S. inaequidens* à 298 K.

Conc. (g/L)	E_{cor} (mV/SCE)	E_{pit} (mV/SCE)	$E_{\text{pit}} - E_{\text{cor}}$ (mV/SCE)
0,25	-444	-300	144
0,50	-433	-285	148
1,00	-422	-278	144
2,00	-430	-230	200

Il ressort du **Tableau IV.15** que l'écart ($E_{\text{pit}} - E_{\text{cor}}$) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui indique que l'huile essentielle ajoutée agit comme un inhibiteur de la corrosion par piqûres de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. De plus, lorsque la concentration de l'huile essentielle est au maximum de 2 g/l alors l'écart ($E_{\text{pit}} - E_{\text{cor}}$) est maximal (200 mV). Ce résultat suggère que des concentrations inférieures à 2 g/l ne sont pas suffisantes pour inhiber la corrosion localisée ou bien que le taux de désorption de l'inhibiteur est supérieur à son taux d'adsorption (Benabdellah *et al.*, 2006).

b) La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique du potentiel de corrosion pour différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier en milieu HCl 1M. La **Figure IV.18** ci-dessous représente les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur.

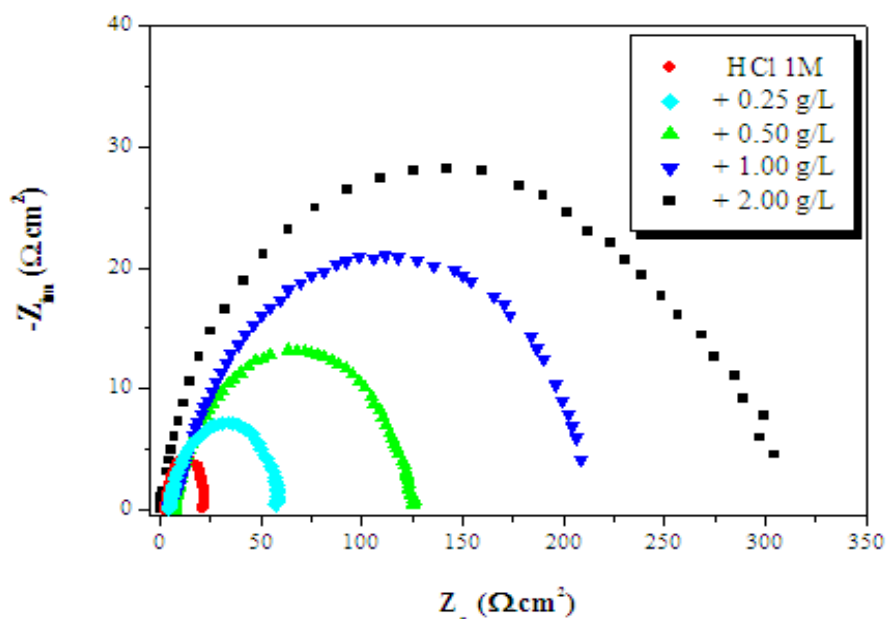


Figure IV.18: Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence de différentes concentrations de l'huile essentielle de *S. inaequidens*.

Nous remarquons que les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec la concentration en inhibiteur, indiquant que le mécanisme d'activation contrôle le processus de la réaction de corrosion. Ces diagrammes se composent d'une seule boucle capacitive ; ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière (Mansfeld, 1981 ; Mansfeld *et al.*, 1982 ; Jüttner, 1990).

Les valeurs des paramètres électrochimiques (la résistance de transfert de charge (R_t), la capacité de la double couche (C_{dl}), et de f_{max}) et de l'efficacité d'inhibition ($E_{Rt}\%$) pour différentes concentrations de l'huile essentielle étudiée, sont obtenues par SIE. Ces résultats ont été déterminés par simulation à un circuit électrique équivalent (Sathiya Priya *et al.*, 2008) (Figure IV.19).

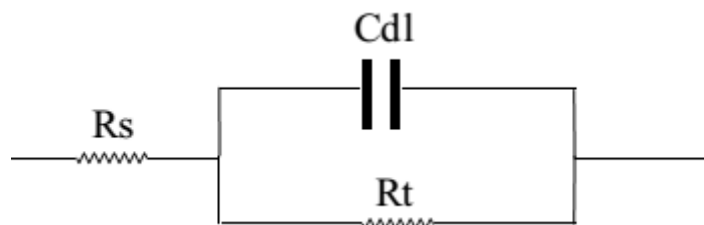


Figure IV.19 Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte R_s : résistance de l'électrolyte, R_t : résistance de la double couche, C_{dl} : capacité de la double couche.

L'expression de l'efficacité inhibitrice ($E_{Rt}\%$) en fonction de la résistance de transfert est donnée par la relation suivante :

$$E_{Rt} \% = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} \times 100 \quad (2)$$

où R_t et R'_t sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec l'inhibiteur. R_t est le diamètre de la boucle.

La capacité de la double couche (C_{dl}) et la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) sont déterminées par l'équation (3) :

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega \cdot R_t} \quad \text{où } \omega = 2 \pi \cdot f_{max} \quad (3)$$

Tableau IV.16: Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition ($E_{Rt}\%$) pour différentes concentrations de l'huile essentielle de *S. inaequidens* pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M obtenues par (SIE)

Conc. (g/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E_{Rt} (%)
HCl 1M	21,40	79	94	-
0,250	58,97	54	50	63,71
0,500	127,22	36	34	83,18
1,000	209,79	28	27	89,80
2,000	298,42	24	22	92,83

L'examen des données d'impédance (**Tableau IV.16**), montre que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) et augmente celle de la résistance de transfert de charge (R_t). La diminution de C_{dl} peut être attribuée au déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte en faveur des molécules de l'inhibiteur naturellement adsorbées à la surface de l'acier en formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaires à la corrosion. Par contre, l'augmentation de la valeur de R_t avec l'augmentation de la concentration est accompagnée de l'augmentation de l'efficacité inhibitrice indiquant qu'un processus de transfert de charge contrôle principalement la corrosion de l'acier en solution acide ([Bentiss et al., 1999](#)). Les valeurs de E_{Rt} (%) calculées sont en accord avec celles obtenues à partir des mesures de polarisation. Par conséquent, ces résultats confirment, une fois encore, que l'huile essentielle de *S. inaequidens* est capable de servir d'inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

IV.2.3. Conclusion

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M par les huiles essentielles issues des plantes de la flore de Corse, en l'occurrence : *Senecio. inaequidens*, *S. angulatus*, *Limbarda crithmoides* et *Xanthium italicum*

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices des huiles essentielles extraites de ces 4 plantes s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des huiles essentielles sur l'acier en milieu HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteurs a été étudiée par des mesures de la perte de masse. L'ensemble des résultats portant sur l'influence de la concentration montre qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 2 g/l, avec des pourcentages de 90,56%, 86,97 %, 77,85 % et 74,11% respectivement pour les huiles essentielles de *S. inaequidens*, *S. angulatus*, *L. crithmoides* et *X. italicum*. Ces résultats révèlent que ces huiles essentielles agissent comme d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 303-343 K. Ils ont montré qu'une augmentation de température induit une diminution de l'activité inhibitrice notamment pour l'huile essentielle de *X. italicum*, pour laquelle la température de 343 K semble être critique. En effet, pour une concentration de 2 g/l, le pouvoir protecteur de 72,83% à 303 K et seulement de 31,23% à 343 K. l'huile essentielle de *S. inaequidens* garde son pouvoir protecteur dans la gamme de température étudiée. Il passe de 91, 33 % à 303 K au 50,16 % à 343 K. De plus, les tracés des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) ont montré que l'adsorption des huiles essentielles obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des huiles essentielles sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH_a°) et les valeurs de l'entropie d'activation (ΔS_a°) qui indiquent l'augmentation du désordre du système. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également une

physisorption des molécules inhibitrices. La valeur négative des ΔG_{ads}^0 des quatre huiles essentielles étudiées indique que le processus de corrosion est spontané

Vis-à-vis des critères d'efficacité inhibitrice, nous avons voulu isoler les molécules à l'origine de l'activité inhibitrice présentes dans l'huile essentielle de *S. inaequidens* dans le but de remonter au mécanisme d'adsorption. Pour ce faire, le fractionnement de cette huile essentielle sur colonne a conduit à deux fractions hydrocarbonée et oxygénée encore trop complexes. Les tests gravimétriques effectués sur les deux fractions ont révélé un effet antagoniste, voire un effet compétition, à faibles concentrations (0,25-1g/l) tandis qu'un effet synergique est relevé à des concentrations plus élevées (1,5 et 2 g/l). Les tests ont également montré que la fraction oxygénée s'est avérée plus efficace que la celle hydrocarbonée dans toute la gamme de concentrations testée. Nous avons fractionné la fraction oxygénée en trois sous-fractions (FO₁, FO₂ et FO₃) ; FO₁ contient la cacalohastine à l'état pur (99,7 %). Les tests gravimétriques effectués sur ce composé ont révélé qu'il présente une efficacité inhibitrice du même ordre que celle de la FO dans son ensemble. On en déduit la responsabilité anticorrosive de cette fraction, donc de la cacalohastine, dans toute la gamme de concentrations testée et dans les 2 g/l de l'huile essentielle de *S. inaequidens*.

Les résultats de calcul quantique effectué en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) ont indiqué que les atomes d'oxygène (O11 de cycle furanique et O26 de groupe méthoxy), les électrons π des deux cycles benzofuranique et cyclohexadiénique sont les principaux sites actifs de l'adsorption de la cacalohastine sur la surface du métal. Cette adsorption peut s'effectuer (i) soit sous la forme neutre par l'intermédiaire des liaisons de coordination par la formation de liaison de type « donneur-accepteur » entre les électrons π du noyau benzofuranique ou par partage des doublets d'électrons non partagés des atomes d'oxygène et des orbitales « d » vacantes des atomes de la surface métallique, impliquant ainsi le déplacement des molécules d'eau sur la surface de l'acier, (ii) soit sous la forme protonée par l'intermédiaire des interactions électrostatiques entre le cation de l'inhibiteur et l'anion chlorure Cl⁻ adsorbé premièrement sur la surface métallique.

En outre, la valeur plus négative de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0), d'une part, et la grande valeur de constante d'équilibre (K) de l'huile essentielle de *S. inaequidens*, d'autre part, par rapport à celles d'autres huiles essentielles, suggèrent que le recouvrement des sites actifs par l'huile essentielle de *S. inaequidens* est bien meilleur de par sa forte

adsorption sur la surface métallique, d'où sa meilleure efficacité inhibitrice. Afin d'obtenir une bonne compréhension du mécanisme de protection de l'huile essentielle de *S. inaequidens* contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M, une étude électrochimique sur le pouvoir de cet inhibiteur a été réalisée en utilisant les courbes de polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette étude confirme le fort potentiel anticorrosif de l'huile essentielle de *S. inaequidens*.

CONCLUSION

La prolifération d'espèces invasives est un problème d'ampleur planétaire. Après la pollution et la destruction des habitats, l'introduction d'espèces exogènes est une des principales causes de l'atténuation de la biodiversité animale et végétale dans le monde. La Corse n'est pas épargnée par le phénomène ; en effet, chaque année nous dénombrons de plus en plus d'espèces végétales introduites potentiellement envahissantes et dangereuses pour l'écosystème insulaire.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à quatre plantes envahissantes de la famille des Asteracées : deux espèces du genre *Xanthium* (*X. italicum* et *X. spinosum*) et deux taxons de *Senecio* (*S. angulatus* et *S. inaequidens*). L'objectif principal de cette étude était d'initier une possible voie de valorisation de ces espèces par la production de leur huile essentielle ; cela permettrait d'une part de limiter la dissémination et d'autre part, de générer un débouché économique. Par ailleurs, nous avons souhaité étendre ce travail en développant une approche chimiotaxonomique sur six espèces du genre *Senecio* poussant à l'état spontané en Corse ainsi que sur un taxon apparenté, *Limbarda crithmoides*.

Le présent travail s'est articulé autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à une revue bibliographique des diverses techniques d'extraction et d'analyse que nous avons été amenés à utiliser ainsi qu'à la description de la séquence analytique mise en œuvre pour la caractérisation des différentes huiles essentielles : stratégie d'échantillonnage, préparation du matériel végétal et méthodologie d'analyse développée au sein du laboratoire CPN.

Le deuxième chapitre a été dédié à deux espèces envahissantes du genre *Xanthium*. L'étude de la composition chimique des huiles essentielles de *X. italicum* et *X. spinosum* a permis d'identifier 107 et 74 composés (98,7 et 96,2% de la composition totale), respectivement. Les deux espèces ont présenté des profils chromatographiques très différents. L'huile essentielle de *X. italicum* s'est avérée largement dominée par les monoterpènes hydrocarbonés (en particulier le limonène présent à plus de 30 %) alors que celle de *X. spinosum* est riche en sesquiterpènes oxygénés (notamment l'eudesma-4(15),7-dièn-1- β -ol :

21,3%). Notre étude a révélé un comportement métabolique similaire entre les deux espèces au cours du cycle végétatif qui se traduit par une production accrue de sesquiterpènes oxygénés au moment de la fructification. Ces résultats sont confirmés par la composition des huiles essentielles produites à partir des fruits, lesquelles, dans les deux cas, sont dominées par les sesquiterpènes oxygénés. En outre, l'étude de la variabilité intraspécifique a permis de mettre en évidence une corrélation entre la composition chimique des huiles essentielles et le polymorphisme de chaque taxon (taille des plants pour *X. italicum* et morphologie des feuilles pour *X. spinosum*).

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats relatifs aux huiles essentielles du genre *Senecio* et de *Limbarda crithmoides*. L'étude de la diversité chimique de huit espèces du genre *Senecio* (*S. cineraria*, *S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. serpentinicola*, *S. transiens*, *S. aquaticus*, *S. vulgaris* et *S. lividus*) a permis de répertorier globalement 251 constituants répartis entre 41 et 114 composés selon de l'espèce considérée, représentant toujours plus de 90 % de la composition chimique des huiles essentielles collectives de chaque espèce. Nous avons procédé à l'identification par RMN du carbone-13 de la cacalohastine et de la 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxyacétophénone isolées à partir de l'huile essentielle de *S. inaequidens* de *S. transiens*, respectivement. Nous rapportons également l'analyse structurale de deux nouvelles molécules présentes dans l'huile essentielle de *S. transiens* : le 8-acétoxybisabolène 1,9-diol et l'oxyde correspondant résultant d'une déshydratation interne.

L'analyse statistique de la variabilité interspécifique - réalisée à partir de 180 échantillons d'huiles essentielles du genre *Senecio* - a conduit à différencier les espèces dites halotolérantes (*S. aquaticus*, *S. transiens* et *S. cineraria*) des espèces plus « terrestres » (*S. vulgaris*, *S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. serpentinicola* et *S. lividus*). Les huiles essentielles des premières sont dominées par les composés non terpéniques alors que celles des secondes sont riches en composés terpéniques.

L'étude de la variabilité chimique intraspécifique de *S. vulgaris*, *S. lividus* et *S. transiens* a permis de mettre en évidence les corrélations entre la composition chimique des huiles essentielles et le polymorphisme des taxons et/ou des facteurs édaphiques. Les caractéristiques pédologiques des sols semblent être à l'origine de la diversité chimique de *S. cineraria* alors que celle de *S. angulatus* est imputable au mode d'introduction de l'espèce qui

semble avoir évolué en deux populations chimiques distinctes retrouvées respectivement sur les côtes orientale et occidentale de la Corse.

Ce travail a été l'occasion de montrer l'apport de l'analyse chirale à l'étude de la diversité chimique des huiles essentielles des espèces de *Senecio* de Corse. Ainsi, après avoir optimisé les paramètres chromatographiques de la CPG chirale, l'application aux huiles essentielles du genre *Senecio*, nous a conduits à déterminer les proportions énantiomériques de six composés majoritaires : le limonène, l' α -pinène, le β -pinène, le camphène, le sabinène et l' α -phellandrène. Nous avons constaté que les principaux constituants du genre sont : les isomères (-) de l' α -pinène, du camphène, du β -pinène et de l' α -phéllandrène et les isomères (+) du limonène et du sabinène. Enfin, nos résultats montrent majoritairement la dominance d'un énantiomère vis-à-vis de son isomère optique ; ceci soutient l'hypothèse d'un métabolisme commun aux espèces de *Senecio*.

Enfin, nous avons pu établir l'originalité de l'huile essentielle de *Limbarda crithmoides* de Corse par rapport à celles d'autres origines géographiques. Elle se singularise notamment des huiles essentielles italiennes, grecques, maltaises, espagnoles et tunisiennes par la présence de deux dérivés du *p*-cyménène : le 3-méthoxy-*p*-cyménène et le 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène. L'identification de ces deux molécules peu communes à l'état naturel a nécessité la mise en œuvre de la RMN du C-13. L'étude de la variabilité chimique réalisée à partir de 25 échantillons a permis de démontrer l'influence des teneurs en NaCl (halodépendance de la plante) sur les caractères morphologiques de l'espèce et sur la production des métabolites secondaires. Ainsi, à partir deux grandes zones humides distribuées du sud au nord de l'île selon un gradient croissant de salinité; on distingue au sud de la Corse des plants robustes, vigoureux et relativement riches en *p*-cymène et au nord des morphes moins denses, de plus petite taille et ayant une teneur moindre en *p*-cymène (riche en oxyde de thymyle et de méthyle). Par ailleurs, notre étude confirme la non-affiliation de *L. crithmoides* au genre *senecio*, puisqu'aucun marqueur chimique commun n'a pu être identifié.

Le dernier chapitre constitue un volet appliqué visant à la valorisation. Il rassemble les données obtenues sur les activités antioxydantes et anticorrosives des huiles essentielles évoquées dans les chapitres précédents. Il apparaît que *X. italicum* et *X. spinosum* présentent les meilleures activités antioxydantes tant au niveau anti-radicalaire que du pouvoir réducteur. La recherche des principes actifs responsables des propriétés anti-radicalaires des huiles essentielles de *L. crithmoides* et *S. inaequidens* a permis de mettre en évidence l'implication

des phénylpropanoïdes ainsi que celle des alcools monoterpéniques et sesquiterpéniques. Ainsi, l'étude des fractions séparées de l'huile essentielle de *S. inaequidens* a montré qu'une synergie entre ces trois familles de composés était vraisemblablement à l'origine de l'activité de l'huile essentielle. Par ailleurs, les composés majoritaires de *L. crithmoides* et *S. inaequidens* - deux dérivés du *p*-cyménène (3-méthoxy-*p*-cyménène et 2,5-diméthoxy-*p*-cyménène) et la cacalohastine, respectivement - n'ont pas montré de propriétés anti-oxydantes significatives. Enfin, l'étude des propriétés anticorrosives de quatre huiles essentielles (*S. inaequidens*, *S. angulatus*, *L. crithmoides* et *X. italicum*) a permis de déterminer les valeurs maximales inhibitrices à 2 g/l en milieu acide (90,56 %, 86,97 %, 77,85 % et 74,11 % respectivement). La forte activité de l'huile essentielle de *S. inaequidens* a pu être attribuée à la cacalohastine dont la nature benzofuranique serait à l'origine de son pouvoir anticorrosif.

Ces travaux ont fait l'objet de 4 publications : une dans *Flavour and Fragrance Journal* (IF 0,95)¹ en 2012, une dans *International Journal of Electrochemical Science* (IF 3,734)² en 2013 et dans deux *Chemistry and Biodiversity* (IF 1,808) en 2014³ et 2015⁴. Par ailleurs, un article relatif à l'élucidation des deux dérivés du bisabolène de *S. transiens* et un article relatif la variabilité interspécifique des espèces du genre *Senecio* sont en cours de rédaction ainsi que trois autres en cours de finalisation sur les activités anti-corrosive des huiles essentielles de *S. angulatus*, *X. italicum* et *L. crithmoides*.

L'objectif de notre étude était d'initier une possible voie de valorisation d'espèces envahissantes par la production d'huile essentielle. Nos résultats apportent des premiers résultats d'aide à la décision en vue d'une éventuelle valorisation économique. Elle laisse entrevoir des perspectives intéressantes de travail tant au plan académique qu'en termes d'applications :

- (i) La caractérisation de la diversité génétique des espèces du genre *Senecio* permettrait de mieux appréhender les liens établis entre la production métaboliques et le polymorphisme morphologique,

¹S. Andreani, T. Barboni, J. M. Desjobert, J. Paolini, J. Costa, A. Muselli, 2012. *Flavour and Fragrance. J.* 27. 227

²S. Andreani, M. Znini, J. Paolini, L. Majidi, B. Hammouti., J. Costa, A. Muselli, 2013. *Int J Electrochem Sci*, 8, 11896-11915.

³S. Andreani, T. Barboni, M. C. Decian, J. Paolini, J. M. Desjobert, J. Costa, A. Muselli, 2013. *Chem & biodiv.* 10. 2061

⁴S. Andreani, J. Paolini, J. Costa, A. Muselli, 2014. *Chem & biodiv.* In press

- (ii) L'application de la méthodologie chirale et son extension à la gamme des huiles essentielles produites en Corse pourrait apporter un critère de qualité, voire de spécificité, supplémentaire et ainsi contribuer à une meilleure valorisation économique,
- (iii) Les huiles essentielles des parties sous-terraines des espèces étudiées dans ce mémoire et dont les analyses préliminaires ont été réalisées mais non présentées ici, laissent apparaître un potentiel intéressant en termes de molécules absentes des bibliothèques de références,
- (iv) Enfin, la poursuite de nos investigations visant à l'identification des constituants responsables des propriétés biologiques et anticorrosives permettent d'envisager une valorisation des plantes envahissantes de Corse (sous la forme d'huiles essentielles et/ou extraits) en cosmétique et/ou aromathérapie ou encore en agroalimentaire.

Partie expérimentale

1. Echantillonnage du matériel végétal

Pour chaque espèce étudiée, les parties aériennes ont été prélevées sur plusieurs localités réparties sur l'ensemble du territoire insulaire (les lieux et leurs coordonnées GPS sont rapportés en **Annexe 12**). Les campagnes d'échantillonnage se sont déroulées sur diverses périodes de l'année en fonction l'état végétatif :

En pleine floraison : *Limbarda crithmoides* (25 localités [**Juil-Oct**]) ; *S. angulatus* (35 localités [**Oct-Mar**]) ; *S. aquaticus* (6 localités [**Juin-Août**]) ; *S. cineraria* (40 localités [**Mai-Juil**]) ; *S. lividus* (25 localités [**Fev-Avr**]) ; *S. serpentinicola* (12 localités [**Mars-Juin**]) ; *S. transiens* (30 localités [**Jan-Juin**]) ; *S. vulgaris* (30 localités [**Mars-Nov**]) ;

En période de fructification : *X. italicum* (25 localités [**Sept-Oct**]) ; *X. spinosum* (25 localités [**Sept-Déc**]) ;

Pour le suivi de la composition chimique de *X. italicum* au cours du cycle végétatif, les parties aériennes ont été prélevées au sein de la station de Furiani : hors floraison (Mars, Avril, Mai et Juin), en floraison (Juillet et Août) et en fructification (Septembre et Octobre). De façon analogue, la localité de Corte a été choisie pour *X. spinosum*, la station, les plants ont été récoltés hors floraison (Mai et Juin), en floraison (Juillet, Août et Septembre), en fruit (Octobre, Novembre et Décembre).

2. Extraction des fractions volatiles

Les fractions volatils de chaque plante ont été pré-concentrées et extraites dans l'espace de tête en mode statique par Micro-Extraction en Phase Solide (SPME) selon les conditions opératoires suivantes : une fibre triple (DVB/carboxen/PDMS, 2cm, 50/30 µm), 3 g de végétal finement découpé en morceaux dans un pilulier de 20 g placé dans un bain marie, un temps d'équilibre de 120 minutes, un temps d'extraction de 30 minutes, une température d'extraction de 70 °C, une désorption à 250 °C pendant 5 minutes.

3. Extraction des huiles essentielles

Pour chaque prélèvement végétal, les parties aériennes (600-1800g) ont été hydrodistillées pendant 5h à l'aide d'un appareil de type Clevenger dans le respect du procédé validé par la pharmacopée européenne (*Conseil de l'Europe 2004*). Les rendements en huiles essentielles ont été calculés sur matériel frais puis extrapolés au matériel sec. La teneur en eau de chaque espèce a été déterminée en fonction de la perte de masse après 5 jours de séchage à température ambiante.

4. Fractionnements des huiles essentielles

Les fractionnements des huiles essentielles ont été effectués sur colonnes de silice précomptées (Clarisep® Bonna Agela technologies, Willington, USA) à l'aide d'un combi flash automatisé Teledyne Isco (Lincoln, Nevada, Etats Unis) équipé d'un collecteur de fraction guidé par un détecteur ultraviolet. Les différentes fractions et sous-fractions ont été obtenues en appliquant un gradient d'élution hexane / diisopropyl éther (DIPE) croissant. Cette méthodologie a été appliquée à l'ensemble des huiles essentielles étudiées. Les masses des fractions et sous-fractions relatives aux séquences de fractionnement des huiles essentielles de chaque espèce ont été regroupées dans **le tableau A**.

Selon la complexité du mélange et les besoins analytiques, des chromatographies complémentaires ont été réalisées pour les huiles essentielles de *L. crithmoides*, *S. inaequidens* et de *S. transiens* selon les protocoles suivants :

- a. L'huile essentielle de *L. crithmoides* (3200 mg) a été fractionnée sur une colonne 40g à l'aide d'un gradient de solvant croissant : 100 % hexane puis 100 % diisopropyl éther afin d'obtenir une fraction apolaire FH (1395mg) et une fraction polaire FO (1702mg), respectivement. La FO a été de nouveau fractionnée sur une colonne 12g en 3 sous fractions FO₁₋₃ à l'aide d'un gradient de solvant de polarité croissante de proportions respectives 99/1 ; 98/2 et 0/100, hexane/DIPE. La sous fraction FO₃ (600 mg) a subi une nouvelle chromatographie sur une colonne 12g en 2 autres sous-fraction FO_{3a} (260 mg) et FO_{3b} (220 mg) à l'aide d'un gradient de polarité 90/10 et 95/5. Les deux dérivés du para-cyménène ont ainsi été isolés dans les fractions FO1 et FO2, respectivement.
- b. L'huile essentielle de *S. inaequidens* (4200 mg), elle a été divisé en deux fractions : une apolaire (2100 mg) et un polaire FO (1500 mg) sur une colonne 40g à l'aide d'un

gradient de solvant croisant : 100 % d'hexane puis 100 % de diisopropyl éther. La FO a été de nouveau fractionnée sur une colonne 12g en deux sous fractions FO₁ (710 mg), et FO₂ (730 mg). Cette dernière a subi un dernier fractionnement sur une colonne 12g en 3 autres sous fractions FO_{2a} (225 mg), FO_{2b} (256 mg) et FO_{2c} (214 mg). Une fraction notée FO₃ (470 mg) a été reconstitué à partir des sous-fractions FO_{2b} et FO_{2c} pour un besoin analytique.

La cacalohastine a été isolé dans la Fraction FO₁.

- c. Le 8-acétoxybisabolène-1,9-diol et l'oxyde d'acétoxybisabolène ont été isolés par chromatographies successives de l'huile essentielle collective notée Stc, obtenue par le cumul des échantillons d'huiles essentielles provenant de Porto, Piana et Girolata. Du fait de son caractère solide, 1225 mg de l'huile essentielle ont tout d'abord été dilués dans de l'éther et fixés sur célite. Puis disposés, après séchage sur papier sur une pré-colonne pour enfin être fractionnés sur une colonne de 12 g. Les deux molécules ont ainsi été isolées directement à partir de l'huile essentielle respectivement dans les fractions FO₁₀ (65 mg : 97,1 %) et FO₁₂ (63 mg : 98,2%) obtenues à l'aide d'un gradient de 90/10 et 95/5 hexane/DIPE.
- d. La 3-(isopent-2-ényl)-4-méthoxy acétophénone a elle été permise par la simplification de l'huile essentielle collective Sta, obtenu par le cumul de l'ensemble des huiles essentielles de *S. transiens* récoltées dans les régions d' Ile rousse, de Bonifacio et du cap Corse. 1400 mg de cette huile essentielle a été chromatographiée sur colonne de silice précomptée de 12g et la 4-méthoxy-(3-méthylbut-2-èn-1-yl) acétophénone a pu être concentrée à près de 97% dans la FO₆ sous un gradient d'élution de 95/5 % hexane / DIPE.

Tableau A: Gradients d'élution utilisés pour le fractionnement des huiles essentielles et masses des différentes fractions obtenues

		Gradient d'élution hexane/diisopropyl éther													
Espèces		100/0	100/0	99/1	98/2			90/10			95/5		0/100		
<i>S. cineraria</i>	Fractions <i>HE init</i>	FH	FO	FO ₁	FO ₂	FO ₃	FO ₄	FO ₅	FO ₆	FO ₇	FO ₈	FO ₉	FO ₁₀	FO ₁₁	FO ₁₂
	masses (mg)	1100	798	283	41,3	56,1	21,4	12,1	23,4	14,7	16,3	36,6	12,4	15,7	11,2
<i>S. vulgaris</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	99/1	98/2	90/10			95/5		0/100				
	masses (mg)	1400	1272	121	12,4	13,3	17,4	13,5	12,8	14,2	15,1	9,3	13,0		
<i>X. italicum</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	99/1	98/2		95/5			0/100					
	masses (mg)	1000	550	350	12,3	14,3	18,2	75,2	52,3	45,6	32,3				
<i>X. spinosum</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	99/1	98/2	90/10	95/5			0/100					
	masses (mg)	1100	250	820	10,1	38,1	149,3	272,3	145,3	133,1	65,3				
<i>S. lividus</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	98/2	90/10		95/5		0/100						
	masses (mg)	1400	1125	246	32,3	36,2	33,4	28,5	56,5	46,6					
<i>S. angulatus</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	99/1	98/2	90/10	95/5	0/100							
	masses (mg)	2100	1372	710	58,4	162,4	255,2	163,4	57,8						
<i>S. serpentinicola</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	FH	FO										
	masses (mg)	1100	920	175											
<i>S. aquaticus</i>	Fractions <i>HE init</i>	100/0	0/100	FH	FO										
	masses (mg)	1215	1075	125											

He init: masse d'huile essentielle introduite initialement

5. Mesures de la salinité des eaux

Les mesures de la salinité ont été effectuées à l'aide d'un salinomètre *Salt 6⁺* (Eutech, instrument, Singapour). Les différentes valeurs rapportées ont été calculées à température constante à la suite de trois essais effectués dans une zone restreinte autour de la zone d'échantillonnage et exprimées en ppt.

6. Analyses par Chromatographie en Phase Gazeuse

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe *Perkin Elmer Clarus 600* (Walton, MA, Etats Unis), équipé d'un injecteur split/splitless, de deux colonnes capillaires Rtx-1 (polydiméthyl-siloxane, 60 m x 0,22 mm d.i., épaisseur du film de phase stationnaire : 0,25 µm) et Rtx-WAX (polyéthylène glycol, 60 m x 0,22 mm d.i., épaisseur du film de phase stationnaire : 0,25 µm) et de deux détecteurs à ionisation de flamme (DIF). Le gaz vecteur utilisé est le dihydrogène, la pression en tête de colonne est de 25 psi avec un débit de 0,7 ml/mn, la température de l'injecteur et des détecteurs est de 250°C. La programmation de la température consiste en une élévation de 60 à 230°C à 2°C/mn puis en un palier de 30 mn à 230°C. L'injection se fait en mode split 1/80. La quantité d'huile essentielle injectée est de 0,1 µl et 0,2µl pour les fractions. Pour chacun des composés, les indices de rétention polaires et apolaires sont calculés par extrapolation linéaire à partir des temps de rétention d'une gamme d'étalon d'alcane.

Les expériences de CPG chirale ont été effectuées indépendamment sur un chromatographe en Phase gazeuse *Perkin Elmer Clarus 500* (Walton, MA, Etats Unis) conjointement couplés à un spectromètre de masse et à un détecteur à ionisation de flamme. Les analyses ont ainsi été effectuées selon les besoins en CPG-DIF ou en CPG/ SM. La procédure d'optimisation de la méthode a nécessité l'injection de 35 couples d'énantiomères dont les grandeurs de rétention (temps, facteur de capacité et résolution) ont été mesurés sur respectivement quatre colonnes capillaires de phases stationnaires chirales : une **βdexSm** : 2,3-di-O-éthyle-6-O-tertiobutyldiméthylsilyle β-cyclodextrine, (Restek (Bellefonte, PA, Etats Unis), une **βdexSa** : 2,3-di-acetoxy-6-O-tert-butyl diméthylsilyl β cyclodextrin (Restek (Bellefonte, PA, Etats Unis)) ,une **Hydrodex-β-3p** : 2,6-di-O-méthyl, 3-O pentyl-tertiobutylysilyl-β-cyclodextrine (Machery-Nagel, Hoerd, France) et une **Lipodex-E** : 2,3-di-O-acetyl-6-O-tertiobutyldiméthylsilyle γ-cyclodextrine (Machery-Nagel, Hoerd, France). La

détermination des paramètres optimaux pour chaque couple d'énantiomère s'est ainsi fait consécutivement sur chaque colonne chromatographique selon le protocole suivant.

La première étape a consisté en la détermination de la concentration de la solution des couples d'énantiomère et au volume d'injection à appliquer pour obtenir le meilleur rapport intensité du signal résolution. Des solutions de concentrations allant de 2,5mg/ml à 30mg/ml ont été injecté en CPG selon 6 volumes différents (0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1, 2, 3µl) sous une fuite fixée à 1/15, une vélocité de gaz vecteur de 45cms⁻¹ et une programme de température de 80°C évoluant de 2°C/mn jusqu'à 140°C puis 5°C/mn jusqu'à 210°C.

La seconde et la troisième séquence d'optimisation ont consisté en la détermination de la vélocité optimale du gaz vecteur et du niveau de fuite optimal à appliquer pour permettre la meilleure séparation. Des vélocités de 30, 45, 60, 70 et 80 cm.s⁻¹ et des fuites avec des rapports de fuites de 1/15, 1/30, 1/45, 1/60, 1/70 et 1/80 ont été appliquées aux différents échantillons Enfin, nous avons optimisés la température d'analyse selon différents modes :

-Soit en programmation de température débutant à 40,60, 80 ,100 ou 120°C avec une progression de 2°C/mn jusqu' 140°C puis 5°C/mn jusqu'à 210°C.

-Soit en travaillant en isotherme à respectivement à 40, 60, 80 ,10 ou 120°C

Les différents paramètres optimisés pour chaque couple d'énantiomères ont été listés dans l'**Annexe 13**

7. Analyses par CPG/SM

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe *Perkin Elmer Autosystem XL* (Walton, MA, Etats Unis), doté d'un injecteur automatique et de deux colonnes (60 m x 0,22 mm d.i. ; épaisseur du film de phase stationnaire : 0,25 µm) polaire (Rtx-Wax) et apolaire (Rtx-1), couplées à un détecteur de masse *Perkin Elmer TurboMass*. Le chromatographe fonctionnant dans les mêmes conditions que décrites précédemment. La quantité d'huile essentielle injectée est de 0,2 µl. Les molécules sont bombardées par un faisceau électronique de 70 eV, la détection se fait par un analyseur quadripolaire constitué d'un assemblage de quatre électrodes parallèles de section cylindrique. La température de la source est de 150 °C. L'acquisition des données chromatographiques est réalisé en mode Scan, sur une gamme de masse d'étendant de 35 à 350 uma, le temps de Scan est 1s.

8. Identification des composés

L'identification de chaque composé des mélanges a été réalisée par comparaison :

(i) des indices de rétention calculés respectivement sur colonne polaire et apolaire avec ceux de composés standards (bibliothèque laboratoire) ou ceux rapportés dans la littérature ;

(ii) des spectres de masse (impact électronique) avec ceux de composés standards (bibliothèque laboratoire) ou ceux présents dans les banques informatisées.

9. Quantification des composés

La quantification des constituants a été réalisée à l'aide d'un Détecteur à Ionisation de Flamme par normalisation interne des aires des pics à l'aide des facteurs de réponses calculés par rapport au tridecane utilisé comme étalon interne, selon la méthode décrite par (Bicchi *et al.*, 2008) et adaptée au sein de notre laboratoire (Djabou *et al.*, 2010). Pour le suivi de la composition chimique au cours du cycle végétatif, la concentration de chaque composé a été exprimée en g/100g de plante.

selon l'équation suivante :

$$C_{vcg/100g}(\text{plantesèche}) = [(C_{vcg/100g(he)} \times Rdt_{(m/ms)})/100]$$

Avec $C_{vcg/100g}$ (plante sèche): Concentration en composés volatiles

$C_{vcg/100g(he)}$: Concentration en composés volatiles pour 100g d'huile essentielle

$Rdt(m/ms)$: Rendement extrapolés sur matières sèches

10. Résonance magnétique nucléaire

Les analyses de RMN du ^1H et ^{13}C ont été effectuées à l'aide d'un appareil Bruker 400 AVANCE, 9,4 Tesla, opérant à 400,132 MHz pour le proton et à 100,623 MHz pour le carbone-13. Les spectres des différents échantillons ont été enregistrés dans le CDCl_3 et calibré en fonction du Tétraméthylsilane ($\text{TMS}=\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

- RMN du proton : Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés avec les paramètres suivants : sonde de 5 mm : angle d'impulsion de 30° ; temps d'acquisition : 2,56 s correspondant à une acquisition de 32K avec une largeur spectrales de (SW) de 7000 Hz (17,5ppm).

- RMN du carbone-13 : Les spectres du carbone-13 ont été enregistrés avec les paramètres suivant : sonde de 5 mm ; angle d'impulsion 45°; temps d'acquisition : 2,73 s correspondant à une acquisition de 128K avec une largeur spectrale (SW) de 25000 Hz (250 ppm) ; résolution digitale de 0,183 Hz/pt et un nombre d'accumulation compris entre 2000 et 10000 pour chaque enregistrement. Les données du signal de précession libre (FID) ont été au préalable multipliés par une fonction exponentielle du type Lorentz-Gauss avant l'application d'une transformé de Fourier.
- RMN 2D : Pour l'obtention des matrices de corrélations bidimensionnelles hétéronucléaires (HSQC, HMBC) et homonucléaires (COSY, ROESY), nous avons utilisés les séquences impulsionnelles définies par le fabricant (Bruker).

11. Analyses infra-rouge

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infra-rouge à transformé de Fourier (IR-TF) *Perkin elmer Spectrum two* (Walton, MA, Etats Unis). L'obtention des différents spectres infra-rouges s'est faite à partir de 10µl d'échantillons et traité informatiquement à l'aide du logiciel SpectrumTM10 fourni avec l'appareil.

12. Outil statistique

Les études statistiques ont été menées avec le logiciel R (R Foundation – Institute for Statistics and Mathematics, Autriche). Les Analyses en Composante Principale (ACP) ont été réalisées avec des matrices de type Pearson en utilisant la fonction « *PCA* ». Les Classifications Ascendante Hierachique (CAH) et les dendrogrammes résultants ont été effectuées avec des matrices de dissimilarités calculées en distance euclidienne et la méthode d'agrégation choisie systématiquement est le lien moyen (package « *classif* »).

13. Mesure des activités anti-oxydantes

- Test des activités anti-radicalaires du radical libre DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) :

La capacité anti-radicalaire d'un mélange complexe est évaluée par spectrophotométrie en mesurant la diminution de l'absorbance à 515 nm du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine (DPPH[•]) dont la décoloration provient de la réduction du radical DPPH[•] par

l'échantillon. Les huiles essentielles et les fractions testées ont été diluées dans du méthanol à des concentrations respectives de 0,1 à 1000µg/ml. Une solution de DPPH[•] fraîchement préparée à une concentration de 182 µM a été ajoutée aux différents échantillons d'huiles essentielles ou fractions testées testés dans une cuve en PTFE. Après une incubation de 25 min à température ambiante et à l'obscurité, l'absorbance du DPPH[•] pour le blanc et les extraits a été mesurée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 515 nm. Chacune des expériences a été répliquée trois fois avec un blanc au méthanol

▪ Test des activités anti-radicalaires du radical ABTS^{•+} (acide 2,2-azino-bis-(3-éthylebenzothiazoline)-6-sulfonique) :

Le radical cationique ABTS^{•+} est généré par l'oxydation de l'ABTS par le persulfate de potassium 2,4 mM (Adedapo *et al.*, 2009). Ces deux solutions ont été mélangées à volume égal et placées 16 heures à l'obscurité et à température ambiante. La solution mère obtenue a été diluée dans une solution de tampon phosphate (PBS) à 0,2 mM afin de parvenir à une densité optique de 0,85 à 734 nm. A 1 ml de cette solution d'ABTS^{•+} ont été ajoutées à des concentrations de 0,1 à 1000µg/ml d'échantillons d'huiles essentielles ou fractions testées. L'absorbance a été mesurée à 734 nm après 5 mn d'incubation. et tout comme précédemment chaque mesure a été refaite trois fois avec un blanc au méthanol

▪ *Calcul des valeurs de CI₅₀ (concentration inhibitrice médiane)*

Au terme de chaque test anti-radicalaire (DPPH[•], ABTS^{•+}) les différents pourcentages d'inhibition ont été calculés suivant la formule suivante :

$$\%I = \left[\frac{AbsBlanc - AbsHE}{AbsBlanc} \right] \times 100$$

%I : pourcentage d'inhibition

Abs Blanc : Absorbance du blanc

Abs HE : Absorbance de l'huile essentielle ou des fractions testées

La méthode a été standardisée en ramenant les résultats à un antioxydant de référence ; l'acide ascorbique.

Les valeurs de pourcentage d'inhibition obtenues ont été reportées graphiquement en fonction de la concentration et soumis à une régression linéaire. La valeur CI₅₀ qui représente la

concentration d'huile essentielle nécessaire pour inhiber 50% des radicaux a aussi été calculée en prenant la valeur en Y égale à 50.

▪ Test FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power):

Le pouvoir réducteur des différentes huiles et fractions a été déterminé grâce la méthode de Oyaizu (Lee *et al.*, 2009). des volumes respectifs de 1 ;2 ;5 ;10 et 20 μl ont été dissoutes dans 10 μl de diméthylsulfoxyde (DMSO) puis diluées dans un volume final de 250 μl d'une solution de tampon phosphate à 0,2 mM (pH 6,6). 125 μl d'une solution de potassium de ferricyanide à 1 % ont ensuite été ajoutés et le mélange a été incubé à 50 °C au bain-marie pendant 20 mn. Un volume de 125 μl d'acide trichloracétique à 10 % a été ajouté au mélange puis centrifugé à 4000 g pendant 10 mn. Après centrifugation, 500 μl de chaque échantillon ont été récupérés et dilués dans 500 μl d'eau et 50 μl d'une solution de chlorure de fer à 0,1 %. L'absorbance a été mesurée à 700 nm et les valeurs mesurées ont été comparées à celles d'un antioxydant de référence, l'acide ascorbique, utilisé comme témoin positif.

14. Mesure des activités anticorrosives

▪ Méthode gravimétrique

Effet de la concentration : Les mesures de perte de masse ont été effectuées dans une cellule à double paroi équipée d'un thermostat de condensateur de refroidissement pour permettre de maintenir l'électrolyte à la température désirée. La surface de l'électrode de travail (plaques en acier, de forme rectangulaire et de surface « S » 2 cm x 2 cm x 0,05 cm) a été immergée pendant 6 heures à 298 K dans 100 mL de la solution corrosive en absence et en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle ou d'un composé.

Après l'essai de corrosion, les plaques de l'acier ont été soigneusement lavées à l'eau bi-distillée, dégraissés à l'éthanol puis séchées à l'air chaud. Ensuite, ces plaques sont pesées à l'aide d'une balance de précision (précision $\pm 0,1$ mg). Chaque expérience a été répétée trois fois et la valeur moyenne de la perte de poids est rapportée dans chaque cas. La perte de poids (Δm) nous a permis de calculer le taux de corrosion moyen (W_{cor}) exprimé en $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et la valeur moyenne de l'efficacité inhibitrice ($E_w\%$).

Effet de la Température : Pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle, nous avons effectué l'étude dans un intervalle de température compris entre 303 et 343 K à l'aide des mesures gravimétriques en présence d'huiles essentielles ou de composés à une concentration maximale inhibitrice pendant une heure d'immersion dans le milieu HCl 1M.

▪ Mesure du potentiel électrochimique :

Les mesures du potentiel électrochimique ont été effectuées à l'aide d'une cellule électrolytique cylindrique en verre Pyrex munie de trois électrodes. L'électrode de travail (disque d'acier doux de 1cm^2) a été noyée dans du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Une électrode saturée en calomel et une électrode circulaire en platine ont été respectivement utilisées comme électrode de référence et électrode auxiliaire. La température a été contrôlée grâce à un thermostat à $298 \pm 1\text{K}$. L'électrode de travail a été polie mécaniquement avec du papier en carbure de silice, puis dégraissée avec de l'éthanol absolu et de l'acétone et enfin, rincée avec de l'eau distillée. Avant tout enregistrement des courbes de polarisation cathodique, l'électrode en acier doux a été polarisée à -800mV pendant 10min. Pour les courbes anodiques, le potentiel de l'électrode a été balayé jusqu'à son potentiel de corrosion, puis après 30min à potentiel libre jusqu'à des valeurs positives. Les données ont été enregistrées selon un scan de 0.5mV/sec à l'aide d'un EG&G potentiostat-galvanostat 263A (logiciel 352 soft CorrTMIII).

▪ Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées à l'aide d'un système électrochimique comprenant un potentiostat numérique Volta lab PGZ 100 à E_{corr} et une électrode de travail d'acier doux circulaire de 1cm^2 immergée dans une solution dégazée. Après détermination du courant stationnaire à un potentiel donné, la tension sinusoïdale (10mV) de crête à crête à des fréquences comprises entre 10 et 100 MHz ont été superposées au potentiel de repos. Les diagrammes d'impédance ont été tracés selon la méthode de Nyquist. Les valeurs des charges de transfert de résistance (R_t) et de capacité de double couche (C_{dl}) ont été obtenues à partir des tracés de Nyquist.

REFERENCES

- Abd El-Maksoud, S. A., Fouda, A. S. (2005). Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *Materials chemistry and physics*, 93(1), 84-90.
- Aboul-Ela, M. A., El-Lakany, A. M., Shams, E. S., Hammada, H. M. (2012). A new validated HPTLC method for quantitative determination of 1, 5-dicaffeoylquinic acid in *Inula crithmoides* roots. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 25(4), 721-725.
- Adams, R. P. (2001). *Identification of essential oil components by gaz chromatography / quadrupole mass spectroscopy*. Allured Publishing, Carol Stream, Illinois.
- AFNOR (1988). *NF T 30-001 « Peintures. Dictionnaire technique des peintures et des travaux de peinture »*, 6-78.
- Agata, I., Goto, S., Hatano, T., Nishibe, S., Okuda, T. (1993). 1,3,5-tri-o-caffeoylquinic acid from *Xanthium strumarium*. *Phytochemistry*, 33, 508-509.
- Ahmed, A. A., Jakupovic, J., Bohlmann, F., Regaila, H. A., Ahmed, A. M. (1990). Sesquiterpene lactone from *Xanthium pungens*. *Phytochemistry*, 29, 2211-2215.
- Ahuja, M. M., Nigam, S. S. (1970). Chemical examination of the essential oil from the leaves of *Xanthium strumarium*. *Flavour Industry*, 1, 627-630.
- Al, J. (1997). Headspace solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibrium situation. *Analytical Chemistry*, 69, 1230-1236.
- Alam, M. N., Bristi, N. J., Rafiqzaman, M. (2013). Review on *in vivo* and *in vitro* methods evaluation of antioxidant activity. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 21(2), 143-152.
- Altarejos, J., Salido, S., Pérez-Bonilla, M., Linares-Palomino, P. J., van Beek, T. A., Nogueras, M., Sánchez, A. (2005). Preliminary assay on the radical scavenging activity of olive wood extracts. *Fitoterapia*, 76(3), 348-351.
- Ammar, I. A., El Khorafi, F. M. (1973). Adsorbability of thiourea on iron cathodes. *Materials and Corrosion*, 24(8), 702-707.
- Amorati, R., Foti, M. C., Valgimigli, L. (2013). Antioxidant activity of essential oils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(46), 10835-10847.
- Ansari, A. H., Dubey, K. S. (2000). 2-Desacetyl-8-epi-xanthumanol-4-O-beta-D-galactopyranoside: The potential antitumour sesquiterpenoidal lactone from *Xanthium spinosum* bark. *Asian Journal of Chemistry*, 12, 521-526.
- Antolovich, M., Prenzler, P. D., Patsalides, E., McDonald, S., Robards, K. (2002). Methods for testing antioxidant activity. *Analyt*, 127(1), 183-198.
- Antropov, L. I. (1962). In *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London.
- Arab, S. T., Noor, E. A. (1993). Inhibition of acid corrosion of steel by some S-alkylisothiuronium iodides. *Corrosion*, 49(2), 122-129.
- Arancibia, A., Marchiaro, A., Arche, M., Balzaretto, V. (1999). *Senecio filaginoides* var *lobalatus* essential oil. *Acta Horticulturae*, 500, 127-128.
- Arancibia, L., Naspi, C., Pucci, G., Arce, M. (2010). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Senecio mutersii* and *Senecio subpanduratus*. *Boletín latinoamericano y del Caribe de plantas medicinales y aromaticas*, 9, 123-126.

- Arpino, P. J. (1982). L'ionisation chimique une façon de modéliser les réactions de chimie organique dans un spectromètre de masse. *L'actualité Chimique*, 4, 19-28.
- Arpino, P., Pervot, A., Serpinet, J., Tranchant, J., Vergnol, A., Witier, P. (1995). *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. Ed. Masson, Paris, p. 700.
- Arrabal, C., Garcia, F. M., Arraiza, M. P, Garcia, S. G. (2011). Chemical composition of essential oil of *Senecio coincoyi* an endemic species of the central Iberian peninsula. *Natural Product Communications*, 6, 123-126.
- Arthur, C. L., Pawliszyn, J. (1990). Solid-phase microextraction with thermal desorption using silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62, 2145–2148.
- Atwood, J. L., Barbour, L. J., Raston, C. L., Sudria, I. B. (1998). C60 and C70 compounds in the pincerlike jaws of calix [6] arene. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(7), 981-983.
- Augusto, F., Leite e Lopes, A., Zini, C. A. (2003). Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 160-169.
- Augusto, F., Valente, A. L. P. (2002). Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 428-438.
- Baatour, O., Kaddour, R., Wannas, W. A., Lachaâl, M., Marzouk, B. (2010). Salt effects on the growth, mineral nutrition, essential oil yield and composition of marjoram (*Origanum majorana*). *Acta physiologiae plantarum*, 32(1), 45-51.
- Bagci, E., Kilic, O. (2012). Chemical composition of essential oil of *Senecio vernalis* Waldst et Kit. (*Asteraceae*) from Turkey. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 15(3), 399-404.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils - a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 446-475.
- Bammou, L., Chebli, B., Salghi, R., Bazzi, L., Hammouti, B., Mihit, M., Idrissi, H. (2010). Thermodynamic properties of *Thymus satureioides* essential oils as corrosion inhibitor of tinplate in 0.5 M HCl: chemical characterization and electrochemical study. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(3), 173-178.
- Bammou, L., Mihit, M., Salghi, R., Bouyanzer, A., Al-Deyab, S. S., Bazzi, L., Hammouti, B. (2011). Inhibition effect of natural *Artemisia* oils towards tinplate corrosion in HCL solution: chemical characterization and electrochemical study. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 1454-1467.
- Baratta, M. T., Dorman, H. J., Deans, S. G., Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., & Ruberto, G. (1998). Antimicrobial and antioxidant properties of some commercial essential oils. *Flavour and fragrance journal*, 13(4), 235-244.
- Baser, K. H. C., Demirci, B. (2004). The essential oil of *Senecio farfarifolius* Boiss. et Kotschy growing in Turkey. *Journal of Essential Oil Research*, 16(6), 558-559.
- Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H. (2001). *Common Fragrance and Flavor Materials, Preparation, Properties and Uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Forth Edition, Weinheim.
- Beesley, T. (2011). Review of chiral stationary phase development and chiral applications. *LCGC EUROPE*, 24, 270-276.
- Beesley, T. E., Scott, R. P. W. (1998). *Chiral Chromatography*. John Wiley & Sons Ltd, England.

- Beesley, T., Majors, R. E. (2012). The state of the art in chiral capillary gas chromatography. *LCGC EUROPE*, 25, 232-245.
- Belaunde, A. J., Sandoval, J. G., De Martino, L., Senatore, F., De Feo, V. (2007). Chemical composition and antibacterial activity of *Senecio nutans* essential oil. *Journal of Essential Oil Research*, 10, 332-338.
- Belloum, Z., Bouheroum, M., Benayache, F., Benayache, S. (2013). Secondary metabolites from the aerial part of *Inula crithmoides*. *Chemistry of Natural Compounds*, 49(4), 763-764.
- Benabdellah, M., Aouniti, A., Dafali, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., Yahyi, A., Ettouhami, A. (2006). Investigation of the inhibitive effect of triphenyltin 2-thiophene carboxylate on corrosion of steel in 2M H₃PO₄ solutions. *Applied surface science*, 252(23), 8341-8347.
- Benabdellah, M., Benkaddour, M., Hammouti, B., Bendahhou, M., Aouniti, A. (2006). Inhibition of steel corrosion in 2M H₃PO₄ by artemisia oil. *Applied surface science*, 252(18), 6212-6217.
- Bendahou, M., Benabdellah, M., Hammouti, B. (2006). A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2M H₃PO₄. *Pigment & resin technology*, 35(2), 95-100.
- Benites, J., Bravo, F., Rojas, M., Fuentes, R., Moiteiro, C., Venâncio, F. (2011). Composition and antimicrobial screening of the essential oil from the leaves and stems of *Senecio atacamensis*. Phil. from Chile. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 56(2), 712-714.
- Bentiss, F., Lagrenee, M., Traisnel, M., Hornez, J. C. (1999). The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corrosion Science*, 41(4), 789-803.
- Bermond, P. (1990). Biological effects of food antioxidants. In *Food antioxidants* (pp. 193-251). Springer Netherlands.
- Bianchini, A., Santoni, F., Paolini, J., Bernardini, A. F., Mouillot, D., Costa, J. (2009). Partitioning the relative contributions of inorganic plant composition and soil characteristics to the quality of *Helichrysum italicum* subsp. *italicum* (Roth) G. Don Fil. Essential oil. *Chemistry & Biodiversity*, 6, 1014-1033.
- Bicchi, C., Cordero, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Sgorbini, B. (2004). Automated headspace solid-phase dynamic extraction to analyse the volatile fraction of food matrice. *Journal of Chromatography A*, 1024, 217-226.
- Bicchi, C., Cordero, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Sgorbini, B., David, F., Sandra, P. (2005). Dual-phase twisters: A new approach to headspace sorptive extraction and stir bar sorptive extraction. *Journal of Chromatography A*, 1094, 9-16.
- Bicchi, C., Cordero, C., Sgorbini, B., Rubiolo, P. (2008). Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices. *Journal of Chromatography A*, 1184, 2-24.
- Bicchi, C., D'Amato, A., Rubiolo, P. (1999). Cyclodextrin derivatives as chiral selectors for direct gas chromatographic separation of enantiomers in the essential oil, aroma and flavor fields. *Journal of Chromatography A*, 843, 99-121.
- Bicchi, C., Drigo, S., Rubiolo, P. (2000). Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants. *Journal of Chromatography A*, 892, 469-485.
- Bicchi, C., Liberto, E., Matteodo, M., Sgorbini, B., Mondello, L., Zellner, B. D. A., ... & Rubiolo, P. (2008). Quantitative analysis of essential oils: a complex task. *Flavour and fragrance journal*, 23(6), 382-391.

- Bisht, C. M. S, Melkani, A. B., Dev, V., Beauchamp P. S. (2011). 1,10- β -epoxy-6-oxofuranoeremophilane and other terpenoids from the essential oil of *Senecio roylanus* DC. *Journal of Essential Oil Research*, 23, 102-104.
- Bocchio, E. (1985). Hydrodistillation des huiles essentielles: théorie et applications. *Parfums, cosmétiques, arômes*, (63), 61-62.
- Bockris, J. O. M., Reddy, A. K. (1973). *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area* (Vol. 2). Springer.
- Boer, J. H. (1968). *Dynamical character of adsorption* (2nd Edn). Clarendon Press, Oxford, UK.
- Bohlmann, F., Singh, P., Joshi, K. C., Singh, C. L. (1982). Xanthanolides from *Xanthium indicum*. *Phytochemistry*, 21, 1441-1443.
- Bohlmann, F., Zdero, C. (1981). An isomer of xanthanol from *Xanthium orientale*. *Phytochemistry*, 20, 2429-2430.
- Boldyrev, A. A. (2005). Protection of proteins from oxidative stress: a new illusion or a novel strategy? *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1057(1), 193-205.
- Bommersbach, P. (2005). *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques*. (Doctoral dissertation, Villeurbanne, INSA).
- Bommersbach, P., Alemany-Dumont, C., Millet, J. P., Normand, B. (2005). Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 51(6), 1076-1084.
- Bondet, V., Brand-Williams, W., Berset, C. (1997). Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH Free Radical Method. *LWT-Food Science and Technology*, 30(6), 609-615.
- Bouklah, M., & Hammouti, B. (2006). Thermodynamic characterisation of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by artemisia. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24(4), 457-468.
- Bouklah, M., Benchat, N., Aouniti, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., Lagrenée, M., Vezin, H., Bentiss, F. (2004). Effect of the substitution of an oxygen atom by sulphur in a pyridazinic molecule towards inhibition of corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Progress in organic coatings*, 51(2), 118-124.
- Bouklah, M., Hammouti, B. (2006). Thermodynamic characterisation of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by artemisia. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24(4), 457-468.
- Boumhara, K., Bentiss, F., Tabyaoui, M., Costa, J., Desjobert, J. M., Bellaouchou, A., Guenbour, A., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S. (2014). Use of *Artemisia mesatlantica* Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 1187-1206.
- Bouyanzer, A., Hammouti, B. (2004). A study of anti-corrosive effects of *Artemisia* oil on steel. *Pigment & Resin Technology*, 33(5), 287-292.
- Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L. (2006b). Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. *Materials Letters*, 60(23), 2840-2843.

- Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Haloui, B. (2010). Testing Natural Fenugreek as an Ecofriendly Inhibitor for Steel Corrosion in 1 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28(3), 165-172.
- Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Haloui, B. (2010). Testing Natural Fenugreek as an Ecofriendly Inhibitor for Steel Corrosion in 1 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28(3), 165-172.
- Bouyanzer, A., Majidi, L., Hammouti, B. (2006a). Effect of eucalyptus oil on the corrosion of steel in 1M HCl. *Bulletin of Electrochemistry*, 22(7), 321-324.
- Bouyanzer, A., Majidi, L., Hammouti, B. (2007). Inhibition of steel corrosion in 1M HCl by essential oil of cedre. *Physical and Chemical News*, 37, 70-74.
- Braga, P. C., Dal Sasso, M., Culici, M., GaSastri, L., Marceca, M. X., Guffanti, E. E. (2006). Antioxidant potential of thymol determined by chemiluminescence inhibition in human neutrophils and cell-free systems. *Pharmacology*, 76, 61-68.
- Brand, G. (2001). *L'olfaction*. Groupe de Boeck.
- Brereton, R. G. (2003). *Chemometrics: Data Analysis of the Laboratory and Chemical Plant*. Wiley Interscience, New York, p. 504.
- Brevard, H. (1985). *Spectrométrie de masse et modes d'ionisations appliqués à l'étude de l'huile essentielle de Ruscus aculeatus*. Thèse de l'Université de Nice.
- Bruins, A. P. (1979). Negative ion chemical ionization mass spectrometry in the determination of components in essential oils. *Analytical Chemistry*, 51, 967-972.
- Bruins, A. P. (1987). Gas Chromatography-Mass Spectrometry of essential oils. Part II. Positive ion and negative ion chemical ionization techniques. In Bicchi C., Sandra P., *Capillary gas chromatography in essential oils analysis*. Ed. Heidelberg, Huethig Verlag, 329-356.
- Buin, V. B., Ziu, S. T., Zhu, J. J., Xiong, J., Zhao, Y., Yang, G. X., Xia, G., Hu, J. F. (2012). Sesquiterpene lactone from the arial part of *Xanthium sibiricum* and their cytotoxic effects on human cancer cell lines. *Phytochemistry Letters*, 5, 685-689.
- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods – a review. *International journal of food microbiology*, 94(3), 223-253.
- Calvo, J., Álvarez, I., Aedo, C., Pelsler, P. B. (2013). A phylogenetic analysis and new delimitation of *Senecio* sect. *Crociseris* (Compositae: Senecioneae), with evidence of intergeneric hybridization. *Taxon*, 62(1), 127-140.
- Carter, C. H. (1963). A clinical evaluation of the effectiveness of Novrad and acetylsalicylic acid in children with cough. *The American journal of the medical sciences*, 245(6), 105-109.
- Caux, J. F., Ciccolini, S. (2009). La Filière PPAM de Corse. *Durabilis*, 9, 12-15.
- Chaieb, E. L., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., Berrabah, M. (2004). Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by rosemary oil. *Transactions of the SAFEST*, 39, 58-60.
- Chaieb, E., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Benkaddour, M. (2005). Inhibition of the corrosion of steel in 1M HCl by eugenol derivatives. *Applied surface science*, 246(1), 199-206.
- Chalchat, J. C., Maksimovic, Z. A., Petrovic, S. D., Gorunovic, M. S. (2004). Essential oil of *Senecio squalidus* L. *Asteraceae*. *Journal of Essential Oil Research*, 16, 227-228.

- Chandel, S., Bagai, U., Vashishat, V. (2012). Antiplasmodial activity of *Xanthium strumarium* against Plasmodium berghei- infected BALB/C mice. *Parasitology Research*, 110, 1179-1183.
- Chapman, J. R. (1998). *Practical Organic Mass Spectrometry* (2nd Ed). Wiley J. & Sons, Chichester, England.
- Chen, J. H., Ho, C. T. (1997). Antioxydant Activity of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2374-2378.
- Edris, A. E. (2007). Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: a review. *Phytotherapy Research*, 21(4), 308-323.
- Chen, Y. G., Yang, J. H., Zhang, Y., Liu, Y. (2009). Chemical composition of the essential oil of *Senecio scandens* flowers. *Chemistry of natural compounds*, 45(1), 114-115.
- Cheng, Z., Wang, L., Chen, B., Li, F., Wang, M. (2011). Chemical Constituents from Fructus *Xanthii*. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 3, 013.
- Chetouani, A., Hammouti, B., Benkaddour, M. (2004). Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. *Pigment & Resin Technology*, 33(1), 26-31.
- Chibani, S., Gherboudj, W., Kabouche, A., Touzani, R., Aburjai, T., Kabouche, Z. (2013). GC-MS analysis of *Senecio giganteus* Desf. from Algeria. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 16, 123-125.
- Cicchetti, E., Merle, P., Chaintreau, A. (2008). Quantitation in gas chromatography: usual practices and performances of a reponse factor database. *Flavour and Fragrance Journal*, 23, 450-459.
- CIVAM BIO Corse (2013). Guide de l'agriculture biologique Corse.
- Cole, R. J., Stuart, B. P., Lansden, J. A., Cox, R. H. (1980). Isolation and redefinition of the toxic agents from cocklebur (*Xanthium strumarium*). *Journal of agricultural and food chemistry*, 28, 1330.
- Condouris, G. A. (1997). Pharmacology: current and future trends. *Publication-American Institute of the History of Pharmacy*, 16, 171.
- Connors, K. A. (1997). The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chemical Reviews*, 97(5), 1325-1358.
- Conseil de l'Europe (2004). *Pharmacopée Européenne* (5^{ème} Edition). Strasbourg, Supplément 5.8.
- Craig, J. C., Leonard M. J. M., Billets, S., El-Faraly, F. (1976). Isolation and Identification of the Hypoglycemic agent, Carboxyatractylate, from *Xanthium strumarium*. *Phytochemistry*, 15, 1178.
- Cristofari, G., Znini, M., Majidi, L., Bouyanzer, A., Al-Deyab, S. S., Paolini, J., Hammouti, B., Costa, J. (2011b). Chemical composition and anti-corrosive activity of *Pulicaria mauritanica* essential oil against the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 6699-6717.
- Cumanda, J., Marinoni, G., De Bernardi, M., Vidri, G., Vita Finzi, P. (1991). New sesquiterpens from *Xanthium catharticum*. *Journal of Natural Product*, 54, 2, 460-465.
- Cutler, H. G., Cole, R. J. (1983). Carboxyatractyloside, a compound from *Xanthium strumarium* and *Atractylus gummifera* with plant growth inhibiting properties. *Journal of Natural Products*, 46, 609-613.

- Abdei-Mogib, M., Dawidar, A. M., Metwally, M. A., Abou-Elzahab, M. (1991). Xanthanolides from *Xanthium spinosum*. *Phytochemistry*, 30, 3461-3462.
- Cuvelier, M., Richard, H., Berset, C. (1992). Comparaison of the antioxydant activity of some acid-phenols: structure-activity relationship. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 56, 324-325.
- Dai, Y. H., Cui, Z., Li, J. L., Wang, D. (2008). A new thiazenidione from the fruits of *Xanthium sibiricum*. *Journal of Asian Natural Products Research*, 10, 3-4
- Dai, Y. H., Dai, Y. H., Cui, Z., Wang, D., Li, J. (2008). Chemical constituents from the fruits of *Xanthium sibiricum*. *Journal of Shenyang Pharmateucical University*, 25, 630.
- Dambolena, J. S., Zunino, M. P., Banchio, E., Lucini, E. I., Biurrun, F. N., Rotman, A., Zygadlo, J. A. (2008). Essential oil composition of three species of *Senecio* from Argentina. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 11(6), 623-627.
- Darbre, P. D., Harvey, P. W. (2008). Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. *Journal of Applied Toxicology*, 28(5), 561-578.
- Darriet, F., Andreani, S., De Cian, M. C., Costa, J., Muselli, A. (2014). Chemical variability and antioxidant activity of *Eryngium maritimum* L. essential oils from Corsica and Sardinia. *Flavour and Fragrance Journal*, 29(1), 3-13.
- Darriet, F., Znini, M., Majidi, L., Muselli, A., Hammouti, B., Bouyanzer, A., Costa, J. (2013). Evaluation of *Eryngium maritimum* essential oil as environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 4328-4345.
- De Feo, V., Urrunaga Soria, E., Urrunaga Soria, R., & Senatore, F. (2003). Chemical composition of essential oils of *Senecio nutans* Sch.-Bip. (Asteraceae). *Flavour and fragrance journal*, 18(3), 234-236.
- De Hoffmann, E., Charrette, J., Stroobant, V. (1994). *Spectrométrie de masse* (2^{ème} Ed). Librairie Dunod, Paris, 1999, p. 339.
- De Kraker, J. W., Franssen, M. C., De Groot, A., König, W. A., Bouwmeester, H. J. (1998). (+)-Germacrene A biosynthesis. The committed step in the biosynthesis of bitter sesquiterpene lactones in chicory. *Plant Physiology*, 117(4), 1381-1392.
- De Riscalá, E. C., Fortuna, M. A., Catalán, C. A., Díaz, J. G., Herz, W. (1994). Xanthanolides and a bis-norxanthanolide from *Xanthium cavanillesii*. *Phytochemistry*, 35(6), 1588-1589.
- De Vivar, A. R., Pérez-Castorena, A. L., Arciniegas, A., Villaseñor, J. L. (2007). Secondary metabolites from Mexican species of the tribe *Senecioneae* (Asteraceae). *Journal of the Mexican Chemical Society*, 51(3), 160-172.
- Djabou, N., Andreani, S., Varesi, L., Tomi, F., Costa, J., Muselli, A. (2013). Analysis of the volatile fraction of *Teucrium marum* L. *Flavour and Fragrance Journal*, 28, 14-24.
- Djabou, N., Paolini, J., Desjobert, J. M., Allali, H., Baldovini, N., Costa, J., & Muselli, A. (2010). Qualitative and quantitative analysis of volatile components of *Teucrium massiliense* L.-identification of 6-methyl-3-heptyl acetate as a new natural product. *Flavour and fragrance journal*, 25(6), 475-487.
- Djarmati, Z., Jankov, R. M., Schwirtlich, E., Djulinac, B., Djordjevic, A. (1991). High antioxidant activity of extracts obtained from sage by supercritical CO₂ extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68(10), 731-734.

- Domínguez, X. A., Pérez, F. M., Leyter, L. (1971). Xanthinin and β -sitosterol from *Xanthium orientale*. *Phytochemistry*, 10, 2828.
- Dorman, H. J. D., Deans, S. G. (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of applied microbiology*, 88(2), 308-316.
- Dougherty, R. C. (1981). Negative chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 53, 625A-636A.
- Dragendorff, G. (1898). *Die Heilpflanzen der verschiedenen völker und zeiten: : ihre Anwendung, wesentlichen Bestandtheile und Geschichte*. Stuttgart : Enke.
- Duarte, A. R., Santos, S. C., Seraphin, J. C., Ferri, P. H. (2010). Environmental influence on phenols and essential oils of *Myrciaria cauliflora* leaves. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(9), 1672-1680.
- Ebenso, E. E., Eddy, N. O., Odiongenyi, A. O. (2009). Corrosion inhibition and adsorption properties of methocarbamol on mild steel in acidic medium. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(1), 13-22.
- El Adnani, Z., Mcharfi, M., Sfaira, M., Benzakour, M., Benjelloun, A. T., Ebn Touhami, M. (2013). DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-thiones (RH; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 68, 223-230.
- El Hawary, S. S., Galal, A. E., Yousif, M. F., Kirolos, F. N. (2008). GC-MS and bioactivity of the essential oil of *Senecio rowleyanus* Jacobs. *Pharmacognosy Magazine*, 4(16), 273-277.
- El Ouali, I., Hammouti, B., Aouniti, A., Ramli, Y., Azougagh, M., Essassi, E. M., Bouachrine, M. (2010). Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline. *Journal of Materials and Environmental Science*, 1(1), 1-8.
- El Ouariachi, E., Paolini, J., Bouklah, M., Elidrissi, A., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Desjobert, J. M., Costa, J. (2010). Adsorption properties of *Rosmarinus officinalis* oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H₂SO₄. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 23(1), 13-20.
- El-Lakany, A. M., Aboul Ela, M. A., Hammoda, H. M., Ghazy, N. M., Mahmoud, Z. F. (1996). New methoxylated flavonols from *Inula crithmoides*. *Pharmazie*, 51, 435-436.
- El-Lakany, A. M., Aboul-Ela, M. A., Hammoda, H. M., Abdul-Ghani, M. M. (2003). Three new butyl glycosides from *Inula crithmoides* L. growing in Egypt. *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 58(12), 940-942.
- El-Shazly, A., Doral, G., Wink, M. (2002). Chemical composition and biological activity of the essential oils of *Senecio aegyptus* var *discoideus* Boiss. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung Tübingen*, 57c, 434-439.
- Esmaeili, A., Rustaiyan, A., Akbari, M. T., Moazami, N., Masoudi, S., Amiri, H. (2006). Composition of the essential oils of *Xanthium strumarium* L. and *Cetaurea solstitialis* L. from Iran. *Journal of Essential Oil Research*, 18(4), 427-429.
- Evans, J. M., Braddick, D. M. (1971). Corrosion behaviour of fibre-reinforced Al composites. *Corrosion Science*, 11(8), 611-614.
- Evans, U. R. (1929). The distribution and velocity of the corrosion of metals. *Journal of the Franklin Institute*, 208(1), 45-58.

- Faska, Z., Bellioua, A., Bouklah, M., Majidi, L., Fihi, R., Bouyanzer, A., Hammouti, B. (2008). Effect of pulegone and pulegone oxide on the corrosion of steel in 1 M HCl. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 139(12), 1417-1422.
- Faska, Z., Majidi, L., Fihi, R., Bouyanzer, A., Hammouti, B. (2007). Synthesis and anticorrosive effect of epoxy-allylmenthols on steel in molar hydrochloric acid. *Pigment & Resin Technology*, 36(5), 293-298.
- Favier, L. S., Agosta, G., Gomez, M. R., Maria, A. G., Tonn, C. E. (2006). Determination and assay validation of the bioactive sesquiterpene lactone from *Xanthium cavanillesii* usig capillary electrophoresis. *Pharmazie*, 61, 981-984.
- Favier, L. S., Maria, A. O. M., Wendel, G. H., Borkowski, E. J., Giordano, O. S., Petzer, L., Tonn, C. E. (2005). Anti-ulcerogenic activity of xanthanolides sesquiterpens fom *Xanthium cavanillesii*. *Journal of Ethnopharmacology*, 100, 260-267.
- Fernandez-Zuniga, G., Fernandez-Valderrama, I., Hammond, G. B. (1996). Investigation of the essential oils of *Senecio tephrosoïdes* and *Salvia oppositiflora*. *Revista latinoamericana quimica*, 25, 14-16.
- Fiaud, C., Lemaitre, C., Pébère, N. (2002). *Corrosion et anticorrosion, chapitre 13*. Lavoisier, Paris.
- Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., Pais, M. S. S., Scheffer, J. J. C. (1992). Composition of the essential oils from leaves and flowers of *Achillea millefolium* L. ssp. *millefolium*. *Flavour and Fragrance Journal*, 7, 219-222.
- Filippi, J. J., Lanfranchi, D. A., Prado, S., Baldovini, N., Meierhenrich, J. (2006). Composition, enantiomeric distribution, and antibacterial activity of the essential oil of *Achillea ligustica* All. from Corsica. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6308-6313.
- Flamini, G., Cioni, P. L., Morelli, I. (2003). Use of solid-phase micro-extraction as a sampling technique in the determination of volatiles emitted by flowers, isolated flower parts and pollen. *Journal of Chromatography A*, 998, 229-233.
- Flamini, G., Cioni, P. L., Morelli, I. (2005). Composition of the essential oils and in vivo emission of volatiles of four *Lamium* species from Italy: *L. purpureum*, *L. hybridum*, *L. bifidum* and *L. amplexicaule*. *Food Chemistry*, 91, 63-68.
- Flamini, G., Cioni, P. L., Morelli, I., Maccioni, S., Baldini, R. (2004). Phytochemical typologies in some populations of *Myrtus communis* L. on Caprione Promontory. *Food Chemistry*, 85, 599-604.
- Fokin, A. V., Pospelov, M. V., Churshukov, E. S., Maiko, L. P., Sergeikin, A. Y., Shekhter, Y. N., Belova, T. I. (1986). Influence of structure of hydrophobic fragments of oil-soluble corrosion inhibitors on their protective properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 22(2), 62-65.
- Fontana, M. G. (2005). *Corrosion engineering*. Tata McGraw-Hill Education.
- Frank, H., Nicholson, G. J., Bayer, E. (1978). Gas chromatographic—mass spectrometric analysis of optically active metabolites and drugs on a novel chiral stationary phase. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 146(2), 197-206.
- French, D. (1957). The schardinger dextrans. *Advances in carbohydrate chemistry*, 12, 189-260.

- Freudenberg, K. G. B.; Ewald, L.; Soff, K (1936). Hydrolysis and acetolysis of starch and of the Schardinger dextrans. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 69, 1258.
- Fukui, K. (1982). The role of frontier orbitals in chemical reactions (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21(11), 801-809.
- Gabrielli, C. (2002). *Traité Analyse et Caractérisation*. Techniques de l'ingénieur, PE (2210), 1-21.
- Galvele, J. R. (2005). Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. *Corrosion science*, 47(12), 3053-3067.
- Gambari, R. (2011). Predictive analyses of biological effects of natural products: from plant extracts to biomolecular laboratory and computer modeling. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2011.
- Gamisans, J., Jeanmonod, D. (1998) Asteraceae-I. In *Compléments au Prodrome de la Flore Corse*. Conservatoire et Jardin botaniques, Genève. 340 pp.
- Gamisans, J., Marzocchi, J. F. (1996). *La flore endémique de la Corse*. Edt : Edisud, Aix en Provence.
- Gates, M., Tschudi, G. (1952). The synthesis of morphine. *Journal of the American Chemical Society*, 74(4), 1109-1110.
- Ghazy, N. M., Omar, A. A., Elrasidy, E. M., Metwally, A. M. (1988). Sesquiterpenes lactone from *Xanthium occidentale*. *Egyptian Journal of Pharmateucical Science*, 29, 1-4, 39-42.
- Giamperi, L., Bucchini, A., Fraternali, D., Genovese, S., Curini, M., Ricci, D. (2010). Composition and antioxidant activity of *Inula crithmoides* essential oil grown in central Italy (Marche region). *Natural product communications*, 5(2), 315-318.
- Gil-Av, E., Feibush, B., Charles-Sigler, R. (1966). Separation of enantiomers by gas liquid chromatography with an optically active stationary phase. *Tetrahedron Letters*, 7, 1009-1015.
- Ginesta-Peris, E., Garcia-Breijo, F. J., Primo-Yüfera, E. (1994). Antimicrobial activity of xanthatin from *Xanthium spinosum* L. *Letter of Applied Microbiology*, 18, 206-208.
- Goze, I., Cetin, A., Goze, A. (2010). Investigation of effects of essential oils of *Origanum minutiflorum* O Schwarz PH Davis and *Cyclotrichium niveum* (Labiatae) plants on angiogenesis in shell-less chick embryo culture. *African Journal of Biotechnology*, 9(14), 2156-2160.
- Gualdrón, A. F., Becerra, E. N., Peña, D. Y., Gutiérrez, J. C., Becerra, H. Q. (2013). Inhibitory effect of *Eucalyptus* and *Lippia alba* essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(1), 143-158.
- Gulland J. M., Robinson R. (1923). The morphine group. Part I. A discussion of the constitutional problem. *Journal of the Chemical Society*, 123, 980-998.
- Habibi, Z., Laleh, A., Masoudi, S., Rustaiyan, A. (2004). Composition of the essential oil of *Xanthium brasiliicum* Vellozo from Iran. *Journal of Essential Oil Research*, 16, 31-32.
- Hadjieva, P., Sandra, P., Stoinova-Ivanova, B., Verzele, M. (1980). Open tubular gas chromatography-mass spectral « electron impact and chemical ionization » - analysis of bulgarian rose oil (*Rosa damascena* mill.). *Rivista italiana EPPOS*, 1980, 62, 367-372.
- Halambek, J., Berković, K., Vorkapić-Furač, J. (2010). The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy. *Corrosion Science*, 52(12), 3978-3983.

- Halambek, J., Berković, K., Vorkapić-Furač, J. (2013b). *Laurus nobilis* L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 137(3), 788-795.
- Halambek, J., Žutinić, A., Berković, K. (2013a). *Ocimum basilicum* L. oil as corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(9), 11201-11214.
- Hamai, S. (1999). *Recent Research Developments in Photochemistry & Photobiology*, 3, 1.
- Hammond, G. B., Fernandez, I. D., Villegas, L. F., Vaisberg, A. J. (1998). A survey of traditional medicinal plants from the Callejo'n de Huaylas, Department of Ancash, Peru. *Journal of Ethnopharmacology*, 61(1), 17-30.
- Hammouti, B. (2009). Limonene as Green Inhibitor for steel corrosion in hydrochloric acid solutions. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 25(7), 1254-1258.
- Han, T., Li, H., Zang, Q., Zeng, H. Z., Qin, L. (2006). New thiazenidione and others components from *Xanthium strumarium*. *Chemistry of Natural Compounds*, 42, 567-569.
- Harrison, A. G. (1992). *Chemical ionisation mass spectrometry* (2nd Ed). CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Hartwell, J. L. (1968). Plants used against cancer. *Journal of Natural Product*, 31, 71-17.
- Hendriks, H., Bruins, A. P. (1980). Study of three type of essential oil of *Valeriana officinalis* L. by combined gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 190, 321-330.
- Hendriks, H., Bruins, A. P. (1983). A tentative identification of components in the essential oil of *Cannabis sativa* L. by a combination of gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry and retention indices. *Biological Mass Spectrometry*, 10, 377-381.
- Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations. *Corrosion Science*, 52(9), 3042-3051.
- Houbairi, S., Essahli, M., Lamiri, A. (2013). Inhibition of Copper Corrosion in 2 M HNO₃ by the Essential Oil of Thyme Morocco. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 31(4), 221-233.
- Institut National du patrimoine Naturel : <http://inpn.mnhn.fr/isb/index.jsp>
- International Organization for Standardization (ISO) (1999). *ISO 8044 Corrosion of Metals and Alloys-Basic Terms and Definitions*, Trilingual version.
- Invasive Species Specialist Group, Global invasive species database. <http://www.issg.org/database>
- Ishikawa, M., Ito, O., Ishizaki, S., Kurobayashi, Y., Fujita, A. (2004). Solid-phase aroma concentrate extraction (SPACETM): a new headspace technique for more sensitive analysis of volatiles. *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 183-187.
- Ivanov, E. S. (1986). Inhibitors of Corrosion of Metals in Acid Media, Metallurgy, Handbook in Accordance with the State Service of Standard Reference Data. Moscow, 175.
- Jallali, I., Zaouali, Y., Missaoui, I., Smeoui, A., Abdelly, C., Ksouri, R. (2014). Variability of antioxidant and antibacterial effects of essential oils and acetonic extracts of two edible halophytes: *Crithmum maritimum* L. and *Inula crithmoides* L. *Food Chemistry*, 145, 1031-1038.

- Jeanmonod, D. (2003). Le groupe du *Senecio leucanthemifolius* en Corse, avec description d'une nouvelle espèce: *S. serpentinicola* Jeanm. *Candollea*, 58(2), 429-459.
- Jeanmonod, D., Gamisans, J. (2007). *Flora Corsica*. Edt : Edisud, Aix en Provence.
- Jeanmonod, D., Schlüssel, A. (2006). Notes et contributions à la flore de Corse, XXI. *Candollea*, 61, 93-134.
- Jeanmonod, D., Schlüssel, A., Gamisans, J. (2004). Asteraceae-II. In *Compléments au Prodrome de la Flore Corse*. Conservatoire et Jardin botaniques, Genève. 256 pp.
- Jennings, W., Shibamoto T. (1980). *Qualitative analysis of flavour and fragrance volatiles by glass-capillary gas chromatography*. Ed. Jovanovitch H.B., Academic Press, New-York.
- Jones, D. A. (1992). *Principles and prevention of corrosion* (2nd Ed). Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Joshi, R. K. (2011). GC/MS analysis of the essential oil of *Senecio belgaumensis* flowers. *Natural product communications*, 6(8), 1145-1146.
- Joulain, D. (1994). Method for Analysing Essential Oil. Modern Analysis Methodologies: Use and Abuse. *Perfum. Flavor*, 19, 5-17.
- Joulain, D., König, W. A. (1998). *The atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons*. Hambourg, Ed. E.B. Verlag.
- Junting, L., Peng, C., Suzuki, O. (1998). Solid-phase microextraction (SPME) of drugs and poisons from biological samples. *Forensic science international*, 97(2), 93-100.
- Jüttner, K. (1990). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*, 35(10), 1501-1508.
- Kahriman, N., Tosun, G., Terzioglu, S., Karaoglu, S. A., Yayh, N. (2011). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from flowers, leaves and stems of *Senecio panduriflorius*. *Records of Natural Products*, 5, 82-91.
- Kan, S., Chen, G., Han, C., Chen, Z., Song, X., Ren, M., Jiang, H. (2010). Chemical constituents from the roots of *Xanthium sibiricum*. *Natural Product Research*, 25, 1243-1249.
- Kanaoka, Y., Takahashi, T., Machida, M., Yamamoto, K., Sekine, T. (1976). Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Xanthium canadense* Mill. *Chemistry and Pharmaceutical Bulletin*, 24, 6, 1419-1421.
- Kataoka, H., Lord, H. L., Pawliszyn, J. (2000). Applications of solid-phase micro-extraction and gas chromatography in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 880, 35-62.
- Kataoka, H., Saito, K. (2011). Recent advances in SPME techniques in biomedical analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 54(5), 926-950.
- Keddam, M., Mottos, O. R., Takenouti, H. (1981). Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance I. Experimental results and reaction model. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(2), 257-266.
- Keim, W., Köhnes, A., Meltzow, W., & Römer, H. (1991). Enantiomer separation by gas chromatography on cyclodextrin chiral stationary phases. *Journal of High Resolution Chromatography*, 14(8), 507-529.
- Kerguelen, M. (1999). *Index synonymique de la Flore de France* (Version informatisée). Institut National de la Recherche Agronomique (I.N.R.A.).
- Khafagy, S. M., Metwally, A. M. (1970). Isolation of a crystalline sesquiterpenic Keto-lactone from *Xanthium occidentale*. *Planta Medica*, 18, 318-325.

- Khafagy, S. M., Metwally, A. M. (1971). Phytochemical investigation of *Xanthium occidentale*. *Planta Medica*, *19*, 234-238.
- Kharchouf, S., Majidi, L., Bouklah, M., Hammouti, B., Bouyanzer, A., & Aouniti, A. (2010). Effect of three 2-allyl-*p*-mentha-6, 8-dien-2-ols on inhibition of mild steel corrosion in 1M HCl. *Arabian Journal of Chemistry*, In presse, DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.12.002
- Kim, H. K., Verpoorte, R. (2010). Sample preparation for plant metabolomics. *Phytochemical Analysis*, *21*(1), 4-13.
- Kim, Y. S., Kim, J. S., Heepart, S., Unchoi, S., Ocklee, Chong., Kim, S. K., Kim, Y. K., Kim, S. H., Ryu, S. Y. (2003). Two cytotoxic sesquiterpene lactone from the leave of *Xanthium strumarium* and their in vitro inhibitory activity of farnesyltransferase. *Planta Medica*, *69*, 375-377.
- Knag, M. (2006). Fundamental behavior of model corrosion inhibitors. *Journal of dispersion science and technology*, *27*(5), 587-597.
- König, W. A., Gehrcke, B., Icheln, D., Evers, P., Dönnecke, J., Wang, W. (1992). New, selectively substituted cyclodextrins as stationary phases for the analysis of chiral constituents of essential oils. *Journal of High Resolution Chromatography*, *15*(6), 367-372.
- König, W. A., Hochmuth, D. H. (2004). Enantioselective gas chromatography in flavor and fragrance analysis: strategies for the identification of known and unknown plant volatiles. *Journal of Chromatographic Science*, *42*, 423-439.
- König, W. A., Hochmuth, D. H., Joulain, D. (2001). *Terpenoids and related constituents of essential oils*. Library of MassFinder 2.1, Institute of organic chemistry, Hambourg, Germany.
- Kovacs, A., Vasas, A., Forgo, P., Rethy, B., Zupko, I., Hohmann, J. (2009). Xanthanolides with antitumour activity from *Xanthium italicum*. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, *64c*, 343-349.
- Kozhin, S. A., Ikonnikov, V. V. (1980). Composition of essential oil of *Xanthium pennsylvanicum* Wallroth. *Rastit. Resur*, *16*, 204-208
- Kumar, P. P., Kannan, K., Natesan, M. (2008). Natural thyme as volatile corrosion inhibitor for mild steel in HCl environment. *Journal of Metallurgy and Materials Science*, *50*(4), 227-234.
- Labjar, N., Lebrini, M., Bentiss, F., Chihib, N. E., Hajjaji, S. E., Jama, C. (2010). Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Materials chemistry and Physics*, *119*(1), 330-336.
- Labjar, N., Lebrini, M., Bentiss, F., Chihib, N. E., Hajjaji, S. E., Jama, C. (2010). Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Materials chemistry and Physics*, *119*(1), 330-336.
- Labuza, T. P. (1971). Kinetics of lipid oxidation in foods. *Critical Reviews in Food and Technology*, *2*, 355-405.
- Lago, J. H. G., Fávero, O. A.; Romoff, P. (2006). Microclimatic factors and phenology influences in the chemical composition of the essential oils from *Pittosporum undulatum* Vent. Leaves. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *17*, 1334-1338.
- Lahhit, N., Bouyanzer, A., Desjobert, J. M., Hammouti, B., Salghi, R., Costa, J., Jama, C., Bentiss, F., Majidi, L. (2011). Fennel (*Foeniculum vulgare*) essential oil as green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. *Portugaliae Electrochimica Acta*, *29*(2), 127-138.

- Landolt, D. (1993). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* (Vol. 12). PPUR presses polytechniques.
- Lang, Q., Wai, C. M. (2001). Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review. *Talanta*, 53, 771-782.
- Lange, G., Schultze, W. (1987). Application of isobutane and ammonia chemical ionization mass spectrometry for the analysis of volatile terpene alcohols and esters. *Flavour and Fragrance Journal*, 2, 63-73.
- Lange, G., Schultze, W. (1988a). Studies on terpenoid and non-terpenoid esters using chemical ionization mass spectrometry in GC/MS coupling. In Schreier, P. *Bioflavour'87. Analysis, Biochemistry, Biotechnology*. Ed., de Gruyter W.& Co., Berlin, New-York, 105-114.
- Lange, G., Schultze, W. (1988b). Differentiation of isopulegol isomers by chemical ionization mass spectrometry. In Schreier, P., *Bioflavour'87. Analysis, Biochemistry, Biotechnology*. Ed., de Gruyter W.& Co., Berlin, New-York, 115-122.
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. 1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9), 1848-1906.
- Larson, R. A. (1997). *Naturally occurring antioxidants*. CRC Press.
- Lavault, M., Bruneton, J. (1979). Xanthanolides from *Xanthium macrocarpum* DC. *Annales pharmaceutiques française*, 37, 59-64.
- Lavault, M., Landreau, A., Larcher, G., Bouchara, J. P., Pagniez, F., Le Pape, P., Richomme, P. (2005). Antileishmanial and antifungal activities of xanthanolides isolated from *Xanthium macrocarpum*. *Fitoterapia*, 75, 363-366.
- Lawal, A. O., Oyedeji, O. A. (2009). Chemical composition of the essential oils of the flowers, leaves and stems of two *Senecio polyanthemoides* Sch. Bip. samples from South Africa. *Molecules*, 14, 2077-2086.
- Lawal, O. A., Oyedeji, A. O. (2010). Volatile constituents of *Senecio pterophorus* (African Daisy) DC. from South Africa. *Natural Product Communications*, 5, 1811-1814.
- Lee, X. P., Kumazawa, T., Sato, K., Suzuki, O. (1997). Detection of tricyclic antidepressants in whole blood by headspace solid-phase microextraction and capillary gas chromatography. *Journal of chromatographic science*, 35(7), 302-308.
- Left, D. B., Zertoubi, M., Irhzo, A., Azzi, M. (2013). Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(6), 855-866
- Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G. (2009). Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. *Corrosion Science*, 51(3), 620-634.
- Li, Y. H., Gesang, S. L., Ping, A., Bianba, C. R., Guan, Y. L., Bai, B. R. (2006). GC-MS analysis of essential oil from the flowers of *Senecio dianthus*. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 25, 42-45.
- Li, Y., Craker, L. E., Potter, T. (1996). Effect of light level on essential oil production of sage (*Salvia officinalis*) and thyme (*Thymus vulgaris*). *ISHS Acta Horticulturae 426: International Symposium on Medicinal and Aromatic Plants*.
- Ling, Q. Y., Dai, Y. H., Dang, W., Cui, Z. (2010). Chemical constituents in the fruits of *Xanthium sibiricum*. *Chinese Journal of Medicinal Chemistry*, 3, 214-225.
- Little, J. E., Foote, M. W., Johnstone, D. B. (1950). Xanthatin: An antimicrobial agent from *Xanthium pennsylvanicum*. *Archives of Biochemistry*, 21, 247-254.

- Liu, X. Q., Li, L. L., Zeng, L. S., Zou, F. H., Feng, S. (2010). Study of volatiles oils constituents from 20 kinds of compositate in Hunan with GC-MS. *Journal of University of Hunan*, 30, 28-31.
- Lockwood, J. L., Hoopes, M. F., Marchetti, M. P. (2007). *Invasion ecology*. Blacwell publishing, Malden.
- Lograda, T., Ramdani, M., Chalard, P., Gharzouli, R., Feguirodo, G., Chalchat, J. C. (2012). Essential oil and antimicrobial activity of *Senecio perralderianus*. *International Journal of Medicinal and Aromatic Plants*, 2, 632-637.
- Ma, Y. T., Huang, M. C., Hsu, F. L., Chang, H. F. (1998). Thiazinedione from *Xanthium strumarium*. *Phytochemistry*, 48, 1083-1085.
- Macleod, J. K., Moeller, P. D. R. (1990). Two toxic kaurene glucoside from the burrs of *Xanthium pungens*. *Journal of Natural Product*, 53, 451-455.
- Mahmoud, A. A. (1998). Xanthanolides and Xanthane epoxydes derivatives from *Xanthium strumarium*. *Planta Medica*, 64, 724-727.
- Mahmoud, A. A., Ahmed, A. A., Al-Shihry, S. S., Spring, O. (2005). A new heterocyclic glucoside from the fruits of *Xanthium pungens*. *Natural Product Research*, 19, 585-589.
- Mahmoud, A. A., Ahmed, A. A., Inuma, M., Tanaka, T., Takahashi, H. (1995). Xanthienopyran, a novel thie ocylopentapyran in fruits of *Xanthium pungens*. *Tetrahedron Letters*, 36, 8985-8986.
- Mahmoud, Z. F., Salam, N. A. A., Sarg, T. M., Bohlmann, F. (1981). A carotane derivative and a eudesmanolide from *Inula crithmoides*. *Phytochemistry* 20, 735-738.
- Maitra, S. K., Chatterjee, B. N., Chakravarti, D., Maiti, B. C. (2006). Chemical investigation of the roots of *Xanthium strumarium*. *Journal of Indian Chemical Society*, 83, 513-516.
- Majidi, L., Znini, M., Ansari, A., Hammouti, B., Jama, C., Costa, J., Paolini, J. (2013). Evaluation of Anticorrosive Effect of Synthesised Carveol Derivatives on Steel in Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 7381-7393.
- Males, Z., Plazibat, M., Greiner, M. (2004). Qualitative and quantitative analysis of flavonoids of golden samphire - *Limbarida crithmoides* (L.) Dumort. *Farmaceutski Glasnik*, 60(10), 453-460.
- Malik, M. S., Sangwan, N. K., Dhindsa, K. S. (1993). Xanthanolides from *Xanthium strumarium*. *Phytochemistry*, 32, 1, 206-207.
- Mansfeld, F. (1981). Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. *Corrosion*, 37, 301-307.
- Mansfeld, F., Kendig, M. W., Tsai, S. (1982). Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. *Corrosion*, 38(11), 570-580.
- Marchal, R. (1999). Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology*, 54(5), 649-659.
- Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Corral, J., Carda, M., Jacupovic, J. (1993a). Xanthanolides from *Xanthium* : absolute configuration of xanthanol, isoxanthanol and their C-4 épimers. *Phytochemistry*, 34, 1569-1576.
- Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Manglano, E. (1993b). Chlorinated thymol derivatives from *Inula crithmoides*. *Phytochemistry*, 33, 875-878.

- Marinova, E., Yanishlieva, N. (1992). Inhibited oxidation of lipids II: comparison of the antioxidative properties of some hydroxy derivatives of benzoic and cinnamic acids. *Fat Science Technology*, 94, 428-432.
- Mariott, P. J., Shellie, R., Cornwell, C. (2001). Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 936, 1-22.
- Martinez, S., Stern, I. (2002). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 199(1), 83-89.
- Matish, A. J., Rowan, D. D., Banks, N. H. (1996). Solid phase microextraction for quantitative headspace sampling of apple volatiles. *Analytical Chemistry*, 68, 4114-4118.
- McChesney, J. D., Venkataraman, S. K., Henri, J. T. (2007). Plant natural products: back to the future or into extinction? *Phytochemistry*, 68(14), 2015-2022.
- McLafferty, F. W., Stauffer, D. B. (1988). *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data* (4th Ed.). Wiley-Interscience, New York.
- McLafferty, F. W., Stauffer, D. B. (1994). *Wiley Registry of Mass Spectral Data* (6th Ed.). Mass Spectrometry Library Search System Bench-Top/PBM, version 3.10., Newfield.
- McMillan, C., Chavez, P. I., Mabry, T. J. (1975). Sesquiterpene lactone from *Xanthium strumarium* in a Texas population and in experimental hybrids. *Biochemical Systematics and Ecology*, 3, 137-141.
- Mengi, N., Garg, S. N., Agarwal, S. K., Mathela, C. S. (1995). The occurrence of β -thujone and a new *p*-menthane derivative in *Senecio chrysanthemoides* leaf oil. *Journal of Essential Oil Research*, 7(5), 511-514.
- Metwally, A. M., Khafagy, S. M., El-Naggar, S. F. (1974). Phytochemical investigation of *Xanthium spinosum* L. *Die Pharmazie*, 29, 415-417.
- Metwally, M. A., Dawidar, A. M. (1985). A thymol derivative from *Inula crithmoides*. *Phytochemistry*, 24(6), 1377-1378.
- Miguel, M. G. (2010). Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review. *Molecules*, 15(12), 9252-9287.
- Miquel, J. (2002). Can Antioxidant Diet Supplementation Protect against Age - related Mitochondrial Damage? *Annals of the New York Academy of Sciences*, 959(1), 508-516.
- Mirza, M., Nik, Z. B. (2008). Chemical composition of the essential oil of *Senecio leucostachys* Baker. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 11(2), 179-183.
- Mishra, D., Ganga, B., Mazumdar, P. M., Sah, S. P. (2010). Chemical composition and analgesic activity of *Senecio rufinervis* essential oil. *Pharmaceutical Biology*, 48(11), 1297-1301.
- Mishra, D., Joshi, S., Sah, S. P., Dev, A., Bisht, G. (2011). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Senecio rufinervis* DC. (*Asteraceae*). *Indian Journal of Natural Product and resources*, 2(1), 44-47.
- Mitsuhashi, H. (1988). *Illustrated Medicinal Plant of the World in Color*. Hokuryukan, Tokyo, Japan. p582.
- Miyazawa, M., Kawauchi, Y., Utsumi, Y., Takahashi, T. (2010). Character Impact Odorants of Wild Edible Plant-*Cacalia hastata* L. var. *orientalis*-Used in Japanese Traditional Food. *Journal of oleo science*, 59(10), 527-533.

- Modi, O. P., Saxena, M., Prasad, B. K., Jha, A. K., Das, S., Yegneswaran, A. H. (1998). Role of alloy matrix and dispersoid on corrosion behavior of cast aluminum alloy composites. *Corrosion*, 54(2), 129-134.
- Mohagheghzadeh, A., Faridi, P., Shams-Ardakani, M., Ghasemi, Y. (2006). Medicinal smokes. *Journal of Ethnopharmacology*, 108(2), 161-184.
- Mohammadhosseini, M., Pazoki, A., Ali-Zamani, H., Akhlaghi, H., Nekoei, M. (2010). Chemical composition of the essential oil from aerial parts of *Senecio gallicus* Chaix growing wild in Iran. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 13, 704-709.
- Morales, G., Borquez, J., Loyola, L. A. (1996). A monoterpenoid and *p*-hydroxyacetophenone derivatives from *Senecio* species of the north of Chile. *Boletín-Sociedad Chilena De Química*, 41(2), 159-166.
- Moretti, A. (2012). Corsica Cosmetica, le premier regroupement cosmétique de l'île. *Corse Matin*, 22 juin 2012.
- Morin P., Richard H. (1985). *Thermal degradation of linalyl acetate during steam distillation* in Proc. 4 Fh Weurman Flav. Res. Symp. Elsevier Sci. Publ., B.V. Amsterdam., pp 563-576.
- Mu, G. N., Li, X., Li, F. (2004). Synergistic inhibition between *o*-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 86(1), 59-68.
- Muñoz-Olivas, R. (2004). Screening analysis: an overview of methods applied to environmental, clinical and food analyses. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23, 203-216.
- Munson, B. (1997). Chemical ionization mass spectrometry: ten years later. *Analytical Chemistry*, 49, 772A-778A.
- Murari, A. L., De Carvalho, F. H., Heinzmann, B. M., Michelot, T. M., Hörner, R., Mallmann, C. A. (2008). Composição e atividade antibacteriana dos oleos essenciais de *Senecio crassifolius* var *crassifolius*. *Química Nova*, 31, 1081-1084.
- Musshoff, F., Lachenmeier, D. W., Kroener, L., Madea, B. (2002). Automated headspace solid-phase dynamic extraction for the determination of amphetamines and synthetic designer drugs in hair samples. *Journal of Chromatography A*, 958, 231-238.
- Musteata, J., Pawliszyn, J. (2007). In vivo sampling with solid phase microextraction. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70, 181-193.
- Muyt, A. (2001). *Bush invaders of South-East Australia: a guide to the identification and control of environmental weeds found in South-East Australia*. RG and FJ Richardson.
- Nagata, Y. (1990). Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 17, 77-89.
- Namiki, M. (1990). Antioxidants/antimutagens in food. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 29(4), 273-300.
- National Institute of Standards and Technology (NIST) (1999). PC Version 1.7 of The NIST/EPA/NIH Mass Spectra Library. Perkin-Elmer Corp: Norwalk, CT.
- Neto, J. J., Rocha, A. B., Gasosa, G. L. (1986/1987). Análise comparativa dos Oleos essenciais de *Senecio pohlii* Shultz Bipontinus ex Baker e *Senecio brassiliensis* (Sprengle) lessing através dos cromatogramas em camada delgada e em fase gasosa. *Revista Ciências farmacêutica*, 8/9, 91-98.

- Niemeyer, H. M. (2007). Composition of the essential oils from five aromatic species of *Asteraceae*. *Journal of Essential Oil Research*, 21, 350-352.
- Nori-Shargh, D., Raftari, S., Deyhimi, R. (2008). Analysis of the essential oil of *Senecio vernalis* Waldst et Kit. from Iran. *Flavour and fragrance journal*, 23, 357-359.
- Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52(1), 198-204.
- Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O. (2011). Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations. *Current Applied Physics*, 11(3), 382-392.
- Observatoire national de l'épidémiologie de la résistance bactérienne aux antibiotiques (ONERBA) (2005). Résistance bactérienne aux antibiotiques. *Données de l'observatoire national de l'épidémiologie de la résistance bactérienne aux antibiotiques (ONERBA), Médecines et maladies infectieuses*, 35, 155-169.
- OEPP: Organisation Européenne et Méditerranéenne pour Protection des Plantes : <http://www.eppo.int>
- Omar, A. A., Elrashidy, A. M., Ghazy, N. A., etwally, A. M., Ziesche, J., Bohlmann, F. (1984). Xanthanolides from *Xanthium spinosum*. *Phytochemistry*, 23, 915-916.
- Orubite, K. O., Oforika, N. C. (2004). Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. *Materials Letters*, 58(11), 1768-1772.
- Ostrakhovitch, E. A., Afanas'ev, I. B. (2001). Oxidative stress in rheumatoid arthritis leukocytes: suppression by rutin and other antioxidants and chelators. *Biochemical pharmacology*, 62(6), 743-746.
- Ouachikh, O., Bouyanzer, A., Bouklah, M., Desjobert, J. M., Costa, J., Hammouti, B., Majidi, L. (2009). Application of essential oil of *Artemisia herba alba* as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄. *Surface Review and Letters*, 16(01), 49-54.
- Ouariachi, E., Mokhtar, E., Tomi, P., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Desjobert, J. M., Costa, J., Paolini, J. (2011). Chemical composition and antioxidant activity of essential oils and solvent extracts of *Ptychotis verticillata* from Morocco. *Food and Chemical Toxicology*, 49(2), 533-536.
- Ouchbani, T., Ouchbani, S., Boufhid, R., Merghoub, N., Guessous, A. R., El Mzibri, M., Essassi, E. M. (2011). Chemical composition and antiprolative activity of *Senecio leucanthemifolius* Poiret. essential oil. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 14(6), 815-819.
- Ouyang, G., Pawliszyn, J. (2006). SPME in environmental analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386(4), 1059-1073.
- Oyaizu M. (1986) Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition*, 44, 307-315.
- Paolini, J., Barboni, T., Desjobert, J. M., Djabou, N., Muselli, A., Costa J. (2010). Chemical composition, intraspecies variation and seasonal variation in essential oils of *Calendula arvensis* L. *Biochemical Systematics and Ecology*, 38, 865-874.
- Paradis, G., Hugot, L., Spinosi, P. (2008). Les plantes envahissantes : une menace pour la biodiversité. *Stantari*, 13, 18-26.

- Pashenko, M. M., Pivnenko, G. P. (1970). Polyphenol substance in *Xanthium riparium* and *Xanthium strumarium*. *Farmatsevychnyi Zhurnal*, 25, 41-43.
- Pashenko, M. M., Pivnenko, G. P., Chuiko, O. V., Kholup'iak, I. O. (1969). Sesquiterpene lactones of *Xanthium riparium* and their microbiological activity. *Farmatsevychnyi Zhurnal*, 24, 70-75.
- Paumes, M. C. (2009). *Sauvages et Toxiques*. Edisud, pp. 150–151.
- Paumes, M. C. (2009). *Sauvages et Toxiques*. Edisud, pp. 150–151.
- Payan, S. (2001). *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module*. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I.
- Pérez, C., Agnese, A. M., Cabrera, J. L. (1999). The essential oil of *Senecio graveolens* (*Compositae*): chemical composition and antimicrobial activity tests. *Journal of Ethnopharmacology*, 66(1), 91-96.
- Pérez-Bonilla, M., Salido, S., van Beek, T. A., Linares-Palomino, P. J., Altarejos, J., Nogueras, M., Sánchez, A. (2006). Isolation and identification of radical scavengers in olive tree (*Olea europaea*) wood. *Journal of Chromatography A*, 1112(1), 311-318.
- Piacente, S., Piazza, C., De Tommasi, N., De Simone, F. (1996). Sesquiterpene and diterpene glycoside from *Xanthium spinosum*. *Phytochemistry*, 41, 1357-1360.
- Pietsch, M., König, W. A. (1997). Enantiomeric composition of the chiral constituents of essential oils - part 3: Diterpene hydrocarbons. *Journal of High Resolution Chromatography*, 20, 257–260.
- Pinel, B., Audo, G., Mallet, S., Lavault, M., De la Poype, F., Seraphin, D., Richomme, P. (2007). Multi grams scale purification of xanthanolides from *Xanthium macrocarpum*. Centrifugal partition versus silica gel chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1151, 14-19.
- Poongothai, N., Ramachandren, T., Natesan, M., Murugavel, S. C. (2009). Corrosion inhibition of mild steel by essential oils in an HCl environment. *Materials performance*, 48(9), 52-56.
- Popovici, C., Saykova, I., Tylkowski, B. (2009). Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de Génie Industriel*, 4, 25-39.
- Potgieter, J. H., Olubambi, P. A., Thanjekwayo, N. P. (2012). Investigation of the potential of some plant extracts to inhibit the corrosion of duplex stainless steels in acidic media. *Journal of Metallurgical Engineering*, 1(2), 41-47.
- Pourmortazavi, S. M., Hajimirsadeghi, S. S. (2007). Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. *Journal of Chromatography A*, 1163, 2-24.
- Pratt, D. E. (1980). Natural antioxidants of soybeans and other oil-seeds. In *Autoxidation in food and biological systems* (pp. 283-293). Springer US.
- Pringsheim, H. (1932). *Chemistry of the saccharides*. McGraw-Hill : New-York, p 280.
- Prior, R. L., Cao, G. (1999). In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods. *Free Radical Biology and Medicine*, 27(11), 1173-1181.
- Putilova, I. N., Balezin, S. A., Barannik, V. P., King, C. V. (1961). Metallic corrosion inhibitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 108(10), 234C-234C.

- Qin, L., Han, T., Li, H., Zang, Q., Zheng, H. (2006). A new thiazenidione from *Xanthium strumarium*. *Fitoterapia*, 77, 245-246.
- Ramarathnam, N., Osawa, T., Ochi, H., Kawakishi, S. (1995). The contribution of plant food antioxidants to human health. *Trends in Food Science & Technology*, 6(3), 75-82.
- Ramirez-Erosa, I., Huang, Y., Hickie, R. A., Sutherland, R. G., Branka, B. (2007). Xanthatin and Xanthinosin from the burs of *Xanthium strumarium* L. as potential anticancer agents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 85, 1160-1172.
- Raskin, I., Ribnicky, D. M., Komarnytsky, S., Ilic, N., Poulev, A., Borisjuk, N., Brinker, A., Moreno, D. A., Ripoll, C., Yakoby, N., O'Neal, J. M., Cornwell, T., Pastor, I., Fridlender, B. (2002). Plants and human health in the twenty-first century. *Trends in Biotechnology*, 20, 522-531.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9), 1231-1237.
- Réthy, B., Csupor-Löffler, B., Zupkó, I., Hajdú, Z., Máthé, I., Hohmann, J., Falkay, G. (2007). Antiproliferative activity of Hungarian *Asteraceae* species against human cancer cell lines. Part I. *Phytotherapy Research*, 21(12), 1200-1208.
- Richardson, D. M., Pysek, P., Rejmanek, M., Barbour, M. G., Panetta, F. D., West, C. J. (2000). Naturalization and invasion of alien plants: concepts and definitions. *Diversity and Distributions*, 6, 93-107.
- Riggs, O. L. (1973). In Nathan C. C., *Corrosion Inhibitors*. NACE Houston, Texas, USA, p. 151.
- Rios, J. L., Recio, M. C. (2005). Medicinal plants and antimicrobial activity. *Journal of Ethnopharmacology*, 100(1), 80-84.
- Romdhane, M., Tizaoui, C. (2005). The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 759-766.
- Rondon, M., Araque, M., Morales, A., Gualteri, M., Rojas J., Veres, K., Máthé, I. (2006). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of lasiocephalus longipenicillatus (*Senecio longipenicillatus*). *Natural Product Communications*, 1, 113-115.
- Rosliza, R., Nora'aini, A., Nik, W. W. (2010). Study on the effect of vanillin on the corrosion inhibition of aluminum alloy. *Journal of applied electrochemistry*, 40(4), 833-840.
- Ruberto, G., Baratta, M. T. (2000). Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. *Food chemistry*, 69(2), 167-174.
- Sakuda, Y., Tahara, T. (1982). The constituents of essential oil from *Xanthium canadense* Mill. *Yukagaku*, 31, 151-153.
- Salinas. A., De Ruiz, R. E. L., Ruiz, S. O. (1998). Esteroles, flavonoides y lactonas sesquiterpénicas aisladas de *Xanthium spinosum* (L) Cronquist (*Asteraceae*). *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 17, 297-300.
- Sankarikutty, B., Narayanan, C. S. (1993). *Essential Oils Isolation and Production; Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition). Academic Press, pp. 2185-2189.
- Saritas, Y., Sonwa, M. M., Iznaguen, H., König, W. A., Muhle, H., Mues, R. (2001). Volatile constituents in mosses (Musci). *Phytochemistry*, 57(3), 443-457.

- Satapathy, A. K., Gunasekaran, G., Sahoo, S. C., Amit, K., Rodrigues, P. V. (2009). Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion science*, 51(12), 2848-2856.
- Sathiya Priya, A. R., Muralidharan, V. S., Subramania, A. (2008). Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid. *Corrosion*, 64(6), 541-552.
- Sato, Y., Oketani, H., Yamada, T., Singyouchi, K., ohtsubo, T., Kihara, M., Shibata, H., Higuti, Y. (1997). A xanthanolate with potent antibacterial activity against methicilin resistant *Staphylococcus aureus*. *Journal of pharmacy and pharmacology*, 49, 1042-1044.
- Saxena, U. K., Mondal. S. K. (1994). A Xanthanolate from *Xanthium strumarium*. *Phytochemistry*, 35, 4, 1080-1082.
- Schapera, I. (1930). Some notes on Cattle Magic and Medicines of the Bechuanaland BaKxatla. *South African Journal of Science*, 27, 557-561.
- Schardinger dextrins. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1936, 69, 1258. Tabushi, I., Kuroda, Y., Shimokawa, K. (1979). Duplex cyclodextrin. *Journal of the American Chemical Society*, 101(6), 1614-1615.
- Schardinger, F. (1903). Über Thermophile Bakterien aus verschiedenen Speisen und Milch, sowie über einige Umsetzungsprodukte derselben in kohlenhydrathaltigen Nährlösungen, darunter krystallisierte Polysaccharide (Dextrine) aus Stärke. *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.*, 6, 865-880.
- Scherer, R., Wagner, R., Meireles, M. A. A., Godoy, H. T., Duarte, M. C. T., Filho, J. T. (2010). Biological activity and chemical composition of hydrodistilled and supercritical extracts of *Xanthium strumarium* L. leaves. *Journal of Essential Oil Research*, 22(5), 424-429.
- Schorr, M., Yahalom, J. (1972). The significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids. *Corrosion Science*, 12(11), 867-868.
- Schossler, P., Schneider, G. L., Wunsch, D., Soares, G. L. G., Zini, C. A. (2009). Volatile compounds of *Baccharis punctulata*, *Baccharis dracunculifolia* and *Eupatorium laevigatum* obtained using solid phase microextraction and hydrodistillation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(2), 277-287.
- Schreier, P. (1988). *Bioflavour'87. Analysis, Biochemistry, Biotechnology*. Ed., de Gruyter W.& Co., Berlin, New-York.
- Schultze, W., Lange, G., Schmaus, G. (1992). Isobutane and ammonia chemical ionization mass spectrometry of sesquiterpene hydrocarbons. *Flavour and Fragrance Journal*, 7, 55-64.
- Scopoli, G. A. (1772). *Flora Carniolica* (edition 2). Impensis Ioannis Pauli Krauss, Viennae.
- Segal, A., Gorecki, T., Mussche, P., Lips, J., Pawliszyn, J. (2000). Development of membrane extraction with a sorbent interface-micro gas chromatography system for field analysis. *Journal of Chromatography A*, 873, 13-27.
- Selim, M. A., El-Hefnawy, H. M., Ibrahim, T. A., Sleem, A. A. (2003). Flavonoids and antihepatotoxic activity of *Inula crithmoides* L. growing in Egypt. *Egyptian Journal of Biomedical Sciences*, 12, 83-95.
- Serra, S. (2011). Lipase-mediated resolution of substituted 2-aryl-propanols: application to the enantioselective synthesis of phenolic sesquiterpenes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 22(6), 619-628.

- Singh, A. K., Quraishi, M. A. (2009). Effect of 2, 2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media. *Corrosion Science*, 51(11), 2752-2760.
- Smelcerovic, A., Djordjevic, A., Lazarevic, J., Stojanovic, G. (2013). Recent advances in analysis of essential oils. *Current Analytical Chemistry*, 9, 61-70.
- Solzbach, U., Hornig, B., Jeserich, M., Just, H. (1997). Vitamin C improves endothelial dysfunction of epicardial coronary arteries in hypertensive patients. *Circulation*, 96(5), 1513-1519.
- Stevenson, R. J., Chen, X. D., Mills, O. E. (1996). Modern analyses and binding studies of flavour volatiles with particular reference to dairy protein products. *Food Research International*, 29, 265-290.
- Stuart, B. P., Cole, R. J., Gosser, H. S. (1981). Cocklebur (*Xanthium strumarium* L. var. *strumarium*) intoxication in swine: review and redefinition of the toxic principle. *Veterinary Pathology Online*, 18(3), 368-383.
- Su, X., Huang, T., Wang, N. (2007). Antioxidant Compounds and Radical Scavenging Property of Fructus Xanthii [J]. *Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology*, 1, 016.
- Taga, M. S., Miller, E. E., Pratt, D. E. (1984). Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(5), 928-931.
- Tahara, T., Sakuda, Y., Kodama, M., Fukazawa, Y., Itô, S., Kawazu, K., Nakajima, S. (1980). Structures of xantholides A and B, two new guaianolides from *Xanthium canadense* mill. *Tetrahedron Letters*, 21, 1861-1862.
- Taher, H. A., Ubiergo, G. O., Talenti, E. C. J. (1985). Constituents of the essential oil of *Xanthium cavanillesii*. *Journal of Natural Product*, 48, 857.
- Takeoka, G. R., Buttery, R. G., Ling, L. C., Wong, L. Y., Dao, L. T., Edwards, R. H., Berrios, J. J. (1998). Odor thresholds of various unsaturated branched esters. *LWT - Food Science and Technology*, 31, 443-448.
- Thakuri, B. C., Padalia, R. C., Chanotiya, C. S., Tiwari, A., Mathela, C. S., Kharkwal, H. (2008). Sesquiterpene rich oils from leaves and roots of *Senecio rufinervis* DC. *Journal of Essential Oil Research*, 20, 435-436.
- Theis, A. L., Waldack, A. J., Hansen, S. M., Jeannot, M. A. (2001). Headspace Solvent Microextraction. *Analytical Chemistry*, 73, 5651-5654.
- Thoma J. A., Stewart L. (1965). Cycloamyloses. In Wistler R. L., Paschall, E. F., *Starch, Chemistry and Technology I.*, Academic Press, New York.
- Tranchant, J. (1995). *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse* (4^{ème} édition). Ed. Masson, Paris-Milan-Barcelone, p. 699.
- Tranchant, J. (1996). *Chromatographie en phase gazeuse*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Tsankova, E. T., Todorova, S.K., Trendafilova, A. B., Robeva, P. (1993). Constituents of *Xanthium italicum* roots. *Fitoterapie*, 5, 470-471.
- Tsankova, E. T., Trendafilova, A. B., Robeva, P. P. (1994). Xanthanolides from *Xanthium italicum* Moretti and their biological activity. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, 49c, 154-155.
- Tsoukatou, M., Roussis, V. (1999). Chemical composition and intra Mediterranean variation of the *Inula crithmoides* L. oil. *Journal of Essential Oil Research*, 11(2), 199-202.

- Turgut, M., Alhan, C. C., Gürgöze, M., Kurt, A., Doğan, Y., Tekatli, M., Aygün, A. D. (2005). Carboxyatractyloside poisoning in humans. *Annals of Tropical Paediatrics: International Child Health*, 25(2), 125-134.
- Tutin, T. G., Löve, D., Hansen, A., (1976). *Flora Europea, Vol 4*. Cambridge University press, Cambridge.
- Üçüncü, O., Kahrıman, N., Terzioğlu, S., Karaoğlu, S. A., Yayh, N. (2010). Composition and antimicrobial activity of the essential oils from flowers of *Senecio othonnae*, *Senecio racemosus* and *Senecio nemorensis*. *Natural Product Communications*, 5, 831-834.
- Üçüncü, O., Yayh, N., Yasar, A., Terzioğlu, S., Yayh, N. (2008). Chemical composition of the essential oils from flower, leaf and stem of *Senecio trapezuntinus* Boiss. grown in Turkey. *Natural Product Communications*, 3(6), 925-928.
- Ueno, A., Saka, R., Osa, T. (1979). One host-two guests complexation of photosensitive capped cyclodextrin with amino acids. *Chemistry Letters*, 7, 841-844.
- Uhlig, H. H. (1971). *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering* (2nd Ed.). John Wiley & Sons.
- Usta, A., Üçüncü, O., Cansu, T. B., Terzioğlu, S., Yaylı, N. (2009). Chemical composition of the essential oils from flowers of *Senecio vernalis* and *Senecio platyphyllus* var. *platyphyllus*. *Asian Journal of Chemistry*, 21(8), 6369-6374.
- Van Dooren, B., Bos, R., Tattje, D. H. E. (1981). Composition of Essential Oils of Some *Senecio* Species. *Planta medica*, 42(08), 385-389.
- Vera, R. R., Laurent, S. J., Fraisse, D. J. (1994). Chemical composition of the essential oil of *Senecio ambavilla* (Bory) Pers. from Reunion island. *Journal of Essential Oil Research*, 6, 21-25.
- Vernin G., Lageot C. (1992). Couplage CPG/SM pour l'analyse des arômes et des huiles essentielles. *Analysis*, 20, 34-39.
- Vernin, G., Metzger, J., Suon, K. N., Fraisse, D., Ghiglione, C., Hamoud, A., Párkányi, C. (1990). GC-MS SPECMA bank analysis of essential oils and aromas: GC-MS-EI-PCI data bank analysis of sesquiterpenic compounds in juniper needle oil. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 23, 25-33.
- Vichi S., Castellote A.I., Pizzale L., Conte L.S., Buxaderas S., Lopez-Tamames E., Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection, *Journal of Chromatography A*, 2003, 983, 19-33
- Wagner, C., Traud, W. (1938). Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 44(7), 391-402.
- Wahdan, M. H., Hermas, A. A., Morad, M. S. (2002). Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H₂SO₄ solution. *Materials chemistry and physics*, 76(2), 111-118.
- Wang, H. L., Fan, H. B., Zheng, J. S. (2003). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound. *Materials Chemistry and Physics*, 77(3), 655-661.

- Wang, L., Lord, H., Morehead, R., Dorman, F., Pawliszyn, J. (2002). Sampling and Monitoring of Biogenic Emissions by Eucalyptus Leaves Using Membrane Extraction with Sorbent Interface (MESI). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6281-6286.
- Wang, X., Yang, H., Wang, F. (2010). A cationic gemini-surfactant as effective inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 52(4), 1268-1276.
- Weiss, E. A. (1997). *Essential Oil Crops*. CAB International, Wallingford, CT, USA.
- Weremczuk-Jeżyna, I., Kisiel, W., Wysokińska, H. (2006). Thymol derivatives from hairy roots of *Arnica montana*. *Plant cell reports*, 25(9), 993-996.
- Werkhoff, P., Brennecke, S., Bretschneider, W., Guntert, M., Hopp, R., Surburg, H. (1993). Chirospecific analysis in essential oil, fragrance and flavor research. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 196, 307-328.
- Wüst, M., Mosandl, A. (1999). Important chiral monoterpene ethers in flavours and essential oils – enantioselective analysis and biogenesis. *European Food Research and Technology*, 209, 3-11.
- Wüst, M., Rexroth, A., Beck, T., & Mosandl, A. (1997). Structure elucidation of cis- and trans-rose oxide ketone and its enantioselective analysis in geranium oils. *Flavour and fragrance journal*, 12(6), 381-386.
- Yang, Y., De Cian, M. C., Nsikabaka, S., Tomi, P., Silou, T., Costa, J., Paolini, J. (2013). Volatile fraction composition and total phenolic and flavonoid contents of *Elionurus hensii* - Antioxidant activities of essential oils and solvent extracts. *Natural Product Communications*, 8(5), 655-661.
- Yang, Y., Zhao, L., Wang, Y. F., Chang, M. L., Huo, C. H., Gu, Y. C., Shi, Q. W., Kiyota, H. (2011). Chemical and pharmacological research on plants from the genus *Senecio*. *Chemistry & Biodiversity*, 8, 13-72.
- Zawirska-Wojtasiak, R., Mildner-Szkudlarz, S. Y. L. W. I. A., Wąsowicz, E. R. W. I. N., Pacyński, M. A. R. I. U. S. Z. (2010). Gas chromatography, sensory analysis and electronic nose in the evaluation of black cumin (*Nigella sativa* L.) aroma quality. *Herba Polonica*, 56(4), 20-30.
- Zellner, B. A., Dugo, P., Dugo, G., Mondello, L. (2010). Analysis of Essential Oils. In Baser, K. H. C, Buchbauer, G., *Handbook of essential oil: Science, Technology, and Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Zerga, B., Sfaira, M., Rais, Z., Touhami, M. E., Taleb, M., Hammouti, B., Imelouane, B., Elbachiri, A. (2009). Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Matériaux & techniques*, 97(5), 297-305.
- Zhang, X. Q., Qi, J., Ye, W. C., Zhao, S. X. (2004). Chemical constituents from *Xanthium sibiricum*. *Journal-China Pharmaceutical University*, 35, 404-405.
- Znini, M., Bouklah, M., Majidi, L., Kharchouf, S., Aouniti, A., Bouyanzer, A., ... Al-Deyab, S. S. (2011a). Chemical composition and inhibitory effect of *Mentha spicata* essential oil on the corrosion of steel in molar hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(3), 691-704.
- Znini, M., Cristofai, G., Majidi, L., Ansari, A., Bouyanzer, A., Paolini, J., Costa, J., Hammouti, B. (2012a). Green approach to corrosion inhibition of mild steel by essential oil leaves of *Asteriscus graveolens* (Forssk.) in sulphuric acid medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3959-3981.

Znini, M., Majidi, L., Bouyanzer, A., Paolini, J., Desjobert, J. M., Costa, J., Hammouti, B. (2012c). Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 467-474.

Znini, M., Majidi, L., Laghchimi, A., Paolini, J., Hammouti, B., Costa, J., Bouyanzer, A., Al-Deyab, S. S. (2011b). Chemical composition and anticorrosive activity of *Warionia saharea* essential oil against the corrosion of mild steel in 0.5 M M H₂SO₄. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 5940-5955.

Znini, M., Paolini, J., Majidi, L., Desjobert, J. M., Costa, J., Lahhit, N., Bouyanzer, A. (2012b). Evaluation of the inhibitive effect of essential oil of *Lavandula multifida* L., on the corrosion behavior of C38 steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Research on Chemical Intermediates*, 38(2), 669-683.

Zupanc, M., Prošek, M., Dušan, M. (1992). Combined CI and EI mass spectra in the analysis of essential oils. *Journal of High Resolution Chromatography*, 15, 510-513.

Zurayk, R. A., Baalbaki, R. (1996). *Inula crithmoides*: a candidate plant for saline agriculture. *Arid Land Research and Management*, 10(3), 213-223.

Zurayk, R. A., Khoury, N. F., Talhouk, S. N., Baalbaki, R. Z. (2001). Salinity-heavy metal interactions in four salt-tolerant plant species. *Journal of plant nutrition*, 24(11), 1773-1786.

ANNEXES

Annexe 1

Tableau A.1: Compositions chimiques des huiles essentielles de *X. italicum* de Corse

No ^a	Composés	Irlit ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																				identification ⁱ						
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20		S21	S22	S23	S24	S25	
1	<i>α</i> -pinène	936	931	1022	1,01	2,1	3,1	4,5	2,3	2,9	2,3	1,6	1,8	2,2	4,4	3,5	2,3	2,4	2,1	1,0	4,6	1,7	2,3	0,5	0,9	0,2	0,2	0,5	0,5	1,5	1,5	Ir, SM	
2	camphène	950	944	1066	1,01	1,7	3,1	5,2	1,2	2,8	3,1	2,5	1,9	3,1	3,3	2,3	2,9	1,9	2,2	0,9	2,8	0,8	1,6	0,3	0,7	0,4	0,3	1,1	0,4	1,3	2,2	Ir, SM	
3	sabinène	973	966	1120	1,01	5,8	10,2	5,2	6,7	11,1	11,2	10,4	9,0	4,7	10,2	5,7	11,9	8,7	13,9	5,7	3,4	3,2	3,9	1,9	1,7	0,8	0,6	1,7	0,7	2,1	1,5	Ir, SM	
4	<i>β</i> -pinène	978	971	1110	1,01	1,6	1,1	1,4	0,4	1,0	0,8	0,5	0,7	1,1	1,3	0,6	1,0	0,6	0,7	0,4	0,8	0,3	0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	0,4	0,2	0,3	0,3	Ir, SM	
5	myrcène	987	982	1157	1,01	1,5	1,0	0,9	0,4	1,3	1,0	0,4	0,6	0,8	1,3	1,0	1,1	0,7	0,9	0,8	0,9	0,6	0,8	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	Ir, SM	
6	<i>α</i> -terpinène	1013	1010	1176	1,01	1,0	0,4	0,2	0,3	0,6	0,3	0,5	0,7	0,4	0,6	0,7	0,3	0,5	0,6	1,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,9	0,6	0,2	0,2	0,4	Ir, SM	
7	<i>β</i> -phellandrène	1023	1024	1208	1,01	1,1	0,2	0,8	0,8	2,6	0,2	0,2	1,4	0,4	-	0,7	0,9	1,1	2,7	0,5	1,1	0,5	0,8	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,1	Ir, SM	
8	limonène	1025	1024	1199	1,01	35,3	43,6	38,0	36,3	34,0	32,8	32,2	32,1	30,7	30,3	25,7	25,6	22,8	23,6	15,2	35,9	34,1	31,6	28,1	25,8	30,0	30,0	28,1	19,0	17,6	17,2	Ir, SM	
9	<i>γ</i> -terpinène	1051	1049	1240	1,01	0,1	0,7	0,3	0,1	1,1	0,8	0,5	1,3	1,6	3,5	2,1	1,2	-	2,4	2,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,1	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	Ir, SM	
10	<i>trans</i> -sabinène hydrate	1053	1053	1450	1,24	tr	0,2	0,4	-	0,2	0,2	0,1	0,1	-	1,1	0,1	0,1	0,9	0,4	0,6	-	0,1	0,4	0,2	0,3	tr	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	Ir, SM	
11	nonanal	1076	1080	1398	1,40	0,4	0,3	0,1	0,3	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	tr	0,4	0,4	tr	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,5	Ir, SM	
12	terpinolène	1082	1079	1276	1,01	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,3	0,4	0,4	tr	0,1	0,2	1,2	0,1	0,3	0,2	0,7	0,3	0,2	0,3	0,2	Ir, SM	
13	linalol	1086	1085	1544	1,34	0,2	0,2	0,2	-	0,2	-	-	0,1	tr	0,2	-	0,3	0,2	-	tr	0,1	0,4	-	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	-	Ir, SM
14	<i>α</i> -campholénal	1105	1105	1476	1,40	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	Ir, SM	
15	<i>trans</i> - <i>p</i> -mentha-2,8-diène-1-ol	1113	1116	1617	1,34	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1	tr	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	tr	tr	tr	-	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	Ir, SM	
16	camphre	1123	1121	1522	1,30	0,4	0,1	0,3	0,1	0,6	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4	0,5	0,1	0,1	0,2	0,4	tr	0,9	0,1	-	0,1	0,7	0,1	0,1	tr	0,3	1,0	Ir, SM	
17	<i>cis</i> - <i>p</i> -mentha-2,8-diène-1-ol	1125	1123	1663	1,34	0,1	1,1	0,1	1,1	0,4	-	0,2	0,2	tr	0,4	0,3	0,3	0,1	-	0,3	0,1	0,3	0,1	-	0,1	0,1	0,7	0,5	0,1	0,7	0,4	Ir, SM	
18	<i>trans</i> -pinocarvéol	1126	1127	1652	1,34	1,1	0,3	0,1	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	-	0,2	tr	0,2	tr	tr	0,1	tr	-	tr	-	0,1	tr	0,2	0,4	tr	0,5	-	Ir, SM	
19	<i>cis</i> -verbénool	1136	1130	1676	1,34	0,1	0,3	0,3	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	tr	tr	0,2	tr	0,1	0,8	-	-	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	Ir, SM	
20	<i>iso</i> -bornéol	1142	1142	1670	1,34	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,4	tr	0,2	0,3	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	-	Ir, SM	
21	bornéol	1150	1151	1679	1,34	5,6	3,9	3,1	1,6	2,3	3,2	3,0	3,5	3,0	1,1	2,4	1,5	0,9	0,5	5,8	3,4	1,0	0,5	0,9	0,5	6,9	0,7	15,3	0,5	1,8	10,3	Ir, SM	
22	<i>iso</i> -pinocamphone	1151	1152	1172	1,30	tr	0,3	-	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	0,1	0,9	-	-	-	0,1	tr	-	-	0,1	-	0,1	-	0,2	-	Ir, SM	
23	cryptone	1160	1156	1667	1,30	tr	-	-	tr	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,2	0,2	-	Ir, SM	
24	<i>p</i> -cymène-8-ol	1161	1159	1834	1,34	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,1	0,2	-	-	-	-	0,1	0,1	-	Ir, SM	
25	terpinèn-4-ol	1164	1161	1590	1,34	1,5	1,9	0,4	2,7	2,8	0,4	2,2	1,6	0,2	2,4	-	3,7	2,6	3,7	1,7	0,8	1,0	0,4	0,3	0,2	0,9	3,3	2,2	0,4	2,0	1,1	Ir, SM	
26	myrténal	1172	1170	1590	1,40	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	tr	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3	tr	0,1	tr	-	-	0,2	0,2	0,2	tr	0,6	0,3	Ir, SM	
27	<i>cis</i> -dihydrocarvone	1172	1172	1598	1,30	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,2	-	0,1	0,1	0,2	0,2	-	0,3	tr	-	-	-	-	0,3	0,3	0,1	tr	0,4	-	Ir, SM	
28	<i>α</i> -terpinéol	1176	1173	1698	1,34	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	-	0,2	tr	-	tr	0,3	0,2	-	tr	tr	0,6	Ir, SM	
29	myrténol	1178	1177	1796	1,34	0,1	0,3	-	-	-	tr	0,2	0,2	tr	0,2	0,1	-	0,1	-	tr	tr	0,2	tr	-	-	-	0,5	tr	tr	-	-	Ir, SM	
30	<i>trans</i> -isopipériténol	1180	1180	1736	1,34	0,5	0,2	-	0,1	0,6	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	-	0,2	0,4	-	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,5	-	Ir, SM		
31	<i>cis</i> -pipéritol	1181	1183	1770	1,34	0,4	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	0,1	-	-	tr	0,1	0,1	-	-	-	-	0,2	tr	0,2	-	-	Ir, SM	
32	dodécane	1200	1197	1200	1,00	0,1	tr	0,2	tr	0,6	0,4	0,2	0,1	0,2	0,6	0,1	0,3	0,1	0,2	tr	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,4	Ir, SM	
33	<i>cis</i> -carvéol	1210	1200	1870	1,34	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	-	-	0,1	tr	-	tr	0,4	tr	-	0,1	0,1	-	-	-	0,2	0,1	0,5	0,1	0,7	0,1	Ir, SM	
34	formate de bornyle	1212	1213	1558	1,55	0,3	tr	0,1	-	0,2	0,3	-	-	-	tr	-	0,1	tr	-	-	tr	0,2	-	-	-	0,1	0,2	0,3	tr	0,2	-	Ir, SM	
35	carvone	1214	1217	1754	1,30	0,5	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	-	-	0,1	-	-	tr	-	tr	-	tr	0,2	-	-	-	0,1	-	0,3	-	0,5	-	Ir, SM	
36	pulégone	1216	1218	1645	1,30	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
37	déc-3-en-2-one	1219	1221	1603	1,30	0,1	tr	-	-	0,1	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	tr	-	tr	0,1	-	-	0,1	-	0,2	-	0,1	-	Ir, SM
38	<i>iso</i> -pipériténone	1240	1247	1172	1,30	tr	tr	0,1	-	tr	-	0,2	0,1	-	-	tr	tr	-	-	0,1	tr	0,3	-	-	-	0,1	0,1	-	0,2	0,2	-	Ir, SM	
39	pénilaldéhyde	1260	1250	1790	1,40	tr	-	0,1	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,1	0,2	-	0,1	0,1	0,1	0,2	-	Ir, SM
40	acétate de bornyle	1270	1269	1570	1,55	1,2	3,2	2,6	3,0	3,7	4,0	2,0	2,3	1,9	3,8	1,9	3,8	2,4	2,5	1,4	1,3	1,0	1,4	0,4	1,4	5,1	3,2	7,0	1,3	3,0	2,6	Ir, SM	
41	undécane-2-one	1273	1276	1592	1,30	tr	tr	0,1	0,1	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	0,1	-	tr	0,2	tr	0,2	tr	tr	-	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
42	acétate de myrtényle	1301	1301	1683	1,55	0,1	-	0,1	tr	0,2	-	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	-	tr	0,4	-	0,4	tr	tr	0,1	0,1	0,2	0,2	-	Ir, SM	
43	<i>δ</i> -élémane	1340	1334	1462	1,00	tr	1,5	0,2	1,4	1,2	1,6	1,6	1,5	2,0	0,8	3,4	0,3	1,1	1,1	-	1,1	0,5	2,1	1,7	3,4	1,3	0,2	0,8	0,9	0,4	0,5	Ir, SM	
44	<i>α</i> -cubébène	1355	1346	1452	1,00	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	-	0,3	0,1	-	0,1	0,4	0,1	Ir, SM	

Tableau A.1: suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																									identification ⁱ	
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25		
45	propionate de bornyle	1363	1359	1630	1,50	0,1	-	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,5	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,1	0,3	0,4	0,2	Ir, SM	
46	(E)-β-damascénone	1363	1362	1780	1,30	tr	tr	0,1	-	0,1	0,2	-	-	0,1	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,2	0,1	-	-	0,1	-	tr	0,2	-	-	Ir, SM	
47	méthyl eugénol	1369	1371	1992	1,24	1,0	0,2	0,4	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,3	tr	0,8	0,4	0,5	0,3	0,1	0,4	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,7	1,0	0,2	0,6	1,8	Ir, SM	
48	α-ylangène	1376	1373	1459	1,00	0,5	0,2	0,2	0,4	-	-	0,3	0,3	0,4	0,1	-	0,4	0,1	0,3	-	0,3	0,1	0,3	0,6	0,4	0,2	-	0,4	0,5	0,1	-	Ir, SM	
49	α-bourbonène	1378	1378	1521	1,00	1,0	tr	0,1	-	0,1	-	-	-	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	-	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	tr	0,2	0,1	Ir, SM	
50	α-copaène	1379	1381	1483	1,00	0,2	tr	0,1	0,1	-	-	-	-	-	0,1	tr	tr	tr	-	1,1	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	0,3	3,0	0,4	0,4	2,3	0,3	Ir, SM	
51	dodécane-2-one	1381	1383	1725	1,30	0,3	tr	0,1	0,1	-	1,2	-	-	1,5	tr	-	tr	tr	-	0,1	-	0,1	tr	0,3	-	-	-	0,1	0,1	-	0,2	Ir, SM	
52	dodécane	1389	1388	1707	1,40	0,2	tr	0,1	0,2	0,1	-	tr	0,1	-	-	0,1	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2	Ir, SM	
53	isobutyrate de bornyle	1404	1400	1632	1,55	0,4	-	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-	tr	tr	0,1	-	0,1	tr	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	Ir, SM	
54	α-gurjunène	1413	1409	1532	1,00	0,2	-	0,6	0,1	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,8	tr	-	tr	-	-	-	0,1	0,3	-	-	Ir, SM	
55	aristoléne	1423	1412	1570	1,00	0,5	-	0,2	0,1	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	0,3	-	0,3	0,2	0,1	0,3	-	Ir, SM	
56	(E)-β-caryophyllène	1421	1415	1583	1,00	0,8	0,5	0,7	2,2	1,2	1,0	1,8	1,5	2,1	1,5	2,8	2,1	2,5	1,8	3,0	1,3	0,8	1,3	1,6	1,8	2,2	1,4	0,8	1,6	0,5	1,1	Ir, SM	
57	γ-élémane	1429	1426	1600	1,00	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,6	1,0	1,5	1,2	1,8	0,3	0,3	0,5	0,9	0,1	0,8	Ir, SM	
58	néryl acétone	1430	1430	1854	1,30	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1	Ir, SM	
59	β-copaène	1431	1431	1583	1,00	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	-	tr	tr	0,1	-	0,1	0,1	-	0,2	-	0,1	0;10	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM	
60	trans-α-bergamotène	1433	1433	1581	1,00	0,2	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-	0,1	-	-	tr	0,1	0,1	0,2	-	-	0,2	0,2	-	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,1	Ir, SM	
61	thujopsène	1434	1436	1620	1,00	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	-	-	tr	-	0,1	-	0,2	0,2	-	-	0,2	-	-	0,1	0,1	0,1	-	Ir, SM	
62	α-humulène	1455	1449	1654	1,00	2,1	0,3	1,3	1,9	0,5	0,4	0,5	0,7	0,7	1,7	0,8	0,6	1,0	0,7	0,9	4,0	11,8	4,2	14,3	4,8	1,3	2,8	0,7	3,6	3,7	3,6	Ir, SM	
63	isobutyrate de 8,9-déhydrothymyle	1454	1460	1929	1,55	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	tr	0,1	0,1	0,7	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,2	0,1	-	Ir, SM	
64	isobutyrate de thymyle	1462	1462	1866	1,55	0,1	-	0,1	-	-	-	tr	tr	-	0,1	tr	-	tr	-	0,1	0,2	0,1	0,7	tr	0,5	0,1	0,1	tr	0,2	0,3	-	Ir, SM	
65	9,10-Dehydroaromadendrane	1463	1457	1637	1,59	0,3	-	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	-	0,1	-	-	tr	-	-	0,1	0,3	-	0,5	0,1	-	0,4	tr	0,4	0,3	0,2	Ir, SM	
66	isobutyrate de néryle	1468	1470	1770	1,55	0,8	0,1	0,1	0,2	-	-	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,2	0,5	0,6	0,2	Ir, SM		
67	γ-gurjunène	1472	1471	1660	1,00	0,3	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,3	0,3	-	-	-	0,2	-	0,4	-	Ir, SM
68	γ-murolène	1474	1473	1682	1,00	0,7	-	0,1	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,3	0,2	-	-	-	0,1	-	0,3	-	Ir, SM
69	tridécane-2-one	1477	1474	1809	1,30	0,2	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	-	-	-	-	0,1	-	-	-	Ir, SM
70	germacrène-D	1480	1476	1693	1,00	2,5	6,1	2,9	6,2	7,7	9,6	10,3	12,0	14,6	13,3	12,9	11,4	12,6	5,2	16,4	6,3	2,8	8,8	8,9	15,8	9,5	5,2	1,3	6,8	6,4	5,2	Ir, SM	
71	β-sélinène	1486	1483	1702	1,00	0,2	1,1	0,9	2,3	1,7	1,2	1,6	1,7	1,5	1,8	2,1	2,1	2,8	1,9	2,5	0,6	0,2	0,6	1,4	1,0	1,5	2,0	0,2	1,1	1,1	1,2	Ir, SM	
72	4-épi-cubébol	1490	1488	1875	1,34	0,7	-	0,2	0,7	0,3	0,4	0,4	0,4	0,7	0,5	0,6	0,4	1,6	1,6	0,7	0,4	-	0,4	0,3	0,8	0,4	0,6	0,2	0,5	0,6	0,7	Ir, SM	
73	tridécane	1493	1489	1798	1,40	0,2	0,2	0,2	0,7	0,4	0,2	0,2	0,6	-	0,4	0,6	0,5	0,5	0,3	1,5	0,3	-	-	0,6	0,6	0,4	0,1	0,3	0,3	-	0,5	Ir, SM	
74	bicyclgermacrène	1494	1492	1715	1,00	0,4	1,8	0,2	1,3	1,3	0,3	2,8	2,8	3,6	1,0	5,3	0,2	2,0	1,8	5,3	0,3	0,5	0,4	0,6	0,9	0,7	1,2	0,3	0,8	1,0	0,4	Ir, SM	
75	δ-sélinène	1493	1503	1697	1,00	tr	0,2	0,6	0,5	0,3	1,7	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2	0,8	0,6	1,5	1,5	1,4	3,0	3,2	4,9	2,0	0,1	0,6	3,0	0,6	0,8	Ir, SM, ref	
76	α-murolène	1496	1499	1708	1,00	0,8	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	Ir, SM	
77	cubébol	1514	1512	1922	1,34	0,1	-	0,1	-	0,4	0,3	-	-	0,5	0,3	0,4	-	0,1	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	3,0	0,4	1,6	0,4	0,9	2,7	Ir, SM	
78	δ-cadinène	1514	1515	1759	1,00	2,0	1,0	0,9	2,3	1,8	1,6	0,2	0,1	4,2	1,8	0,1	2,6	5,3	0,3	4,8	0,5	0,2	0,5	2,9	0,3	0,3	3,0	1,3	-	1,1	2,8	Ir, SM	
79	6-épi-Shybnol	1515	1517	1883	1,34	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,2	0,2	0,1	0,3	tr	-	0,2	0,1	Ir, SM		
80	γ-cadinène	1520	1518	1759	1,00	0,3	-	1,8	-	0,1	tr	4,2	4,4	0,5	0,1	4,2	2,6	0,3	1,7	0,1	2,2	1,8	1,7	2,9	2,7	0,1	3,0	0,7	4,8	0,5	0,6	Ir, SM	
81	cadina-1,4-diène	1523	1526	1706	1,00	0,7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	-	-	-	0,1	0,1	-	-	0,6	0,6	0,3	0,6	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	Ir, SM	
82	2-méthylbutyrate de 8,9-déhydrothymyle	1548	1547	1998	1,55	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,6	0,7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	-	0,3	-	0,3	0,2	0,2	0,5	-	Ir, SM	
83	germacrène-B	1552	1550	1809	1,00	0,2	-	0,9	0,2	0,1	0,2	tr	tr	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,4	0,2	3,7	3,7	6,3	4,1	7,5	5,0	5,1	3,3	3,0	2,3	3,6	Ir, SM, ref	
84	2-méthylbutyrate de thymyle	1554	1553	1955	1,55	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	-	0,2	-	-	0,3	0,2	0,2	-	-	0,2	0,1	Ir, SM	
85	(E)-nérolidol	1553	1556	2041	1,34	1,0	-	0,9	-	0,1	0,1	tr	0,1	-	0,1	0,2	-	0,1	0,1	0,1	-	0,7	-	-	0,1	1,0	0,2	0,1	2,6	0,4	0,9	Ir, SM	
86	spathulénol	1572	1568	2125	1,34	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	0,1	0,4	0,7	0,3	0,6	0,5	0,6	0,8	0,7	0,8	0,6	1,7	Ir, SM	
87	germacrène-D-4-ol	1576	1573	2028	1,34	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	-	0,2	0,2	0,1	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5	0,3	-	Ir, SM	

Tableau A.1: suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																				identification ⁱ											
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20		S21	S22	S23	S24	S25						
88	oxyde de caryophyllène	1578	1578	1960	1,59	1,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,9	0,3	0,3	0,4	0,8	0,6	0,2	0,6	4,4	1,7	Ir, SM						
89	copabornéol	1595	1596	2162	1,34	0,3	0,2	0,1	0,8	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	1,0	1,1	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	tr	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	Ir, SM						
90	époxyde d'humulène II	1602	1596	2034	1,59	1,5	tr	0,5	0,1	1,1	0,1	0,6	0,6	0,1	0,6	0,1	0,1	1,1	1,3	0,1	0,4	1,0	0,4	0,8	0,3	1,7	0,6	0,5	0,6	1,6	tr	Ir, SM						
91	α -acorénol	1613	1615	2123	1,34	1,3	0,3	0,5	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	0,4	0,6	0,6	2,1	0,9	2,6	0,4	1,2	1,5	1,9	1,3	0,9	4,3	2,4	Ir, SM						
92	1,10-diépi-cubénol	1615	1616	2031	1,34	1,1	0,2	0,2	0,5	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	0,6	0,6	0,4	0,2	-	-	0,3	0,1	0,6	0,2	-	-	-	-	Ir, SM, ref						
93	oxyde d'aromadendrène II	1617	1618	2002	1,59	tr	0,1	0,1	0,5	0,1	0,2	0,7	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	-	-	0,2	0,3	0,6	0,2	-	-	-	-	Ir, SM						
94	γ -eudesmol	1618	1618	2200	1,34	tr	-	0,1	0,2	0,3	0,1	0,6	0,7	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,2	-	0,2	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir, SM						
95	épi-cubébol	1623	1625	2042	1,34	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,6	0,3	0,5	0,4	0,1	0,4	0,5	0,6	0,8	0,5	0,6	0,3	0,8	0,7	1,2	1,6	2,4	1,4	Ir, SM						
96	τ -cadinol	1633	1630	2175	1,34	0,6	0,9	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,6	0,8	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	1,1	0,3	0,3	0,9	1,8	0,6	Ir, SM						
97	τ -muurolol	1633	1635	2162	1,34	0,7	0,2	0,6	0,2	0,5	0,6	0,9	0,9	0,2	0,5	0,2	0,6	0,7	0,6	0,2	0,8	0,9	1,5	0,7	0,9	0,8	0,6	1,5	2,5	3,8	0,3	Ir, SM						
98	oxyde d' α -bisabolol-B	1654	1651	2141	1,59	0,2	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,3	0,2	0,2	0,8	0,2	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,6	0,3	Ir, SM, ref					
99	α -cadinol	1643	1645	2231	1,34	0,5	tr	0,1	0,1	0,3	-	0,2	0,2	1,0	-	0,3	0,3	0,2	0,6	0,2	1,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,5	0,2	0,6	0,4	Ir, SM						
100	cis-acétate de nérolidyle	1662	1660	2010	1,55	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,8	0,2	Ir, SM						
101	α -bisabolol	1673	1670	2195	1,34	2,4	0,1	4,9	3,2	0,2	0,5	0,3	0,3	0,4	0,2	0,5	0,3	0,2	0,5	7,9	6,2	2,0	0,6	1,1	0,6	1,6	3,6	0,9	18,7	6,8	7,6	Ir, SM						
102	pentadécane-2-one	1688	1680	2010	1,30	1,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,6	0,1	Ir, SM						
103	(E,E)- α -farnésol	1701	1684	2330	1,34	0,2	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	tr	0,2	-	0,1	0,2	tr	0,4	0,1	-	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	Ir, SM						
104	cyclocolorénone	1743	1744	2354	1,30	0,6	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,7	0,2	Ir, SM						
105	6,10,14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1817	2082	1,30	0,3	0,1	0,1	0,1	tr	tr	-	tr	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,3	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,2	Ir, SM, ref						
106	oxyde de manoyl	2007	2003	2352	1,59	0,3	-	-	-	-	-	0,1	0,1	tr	-	tr	tr	0,1	-	tr	-	tr	0,1	0,2	tr	0,1	0,1	-	tr	0,1	-	Ir, SM						
107	(E)-phytol	2096	2097	2605	1,34	0,7	0,6	0,1	0,8	1,0	0,5	1,0	1,1	1,6	1,2	1,2	3,7	1,6	2,7	3,0	0,5	0,4	0,9	1,0	1,6	1,1	1,4	1,2	0,6	0,4	0,1	Ir, SM						
Total identifiés (%)							98,7	93,9	90,4	90,3	96,4	91,4	90,2	94,5	91,7	97,5	91,6	93,2	90,9	90,1	97,3	97,5	90,2	90,4	90,7	91,5	95,1	91,5	90,3	90,1	95,8	90,1						
Rdt% (m/ms)							-	0,21	0,10	0,10	0,10	0,14	0,14	0,14	0,15	0,17	0,15	0,14	0,20	0,20	0,15	0,18	0,22	0,14	0,21	0,15	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10					
Familles de composés																																						
Composés hydrocarbonés							66,2	76,7	69,2	68,2	74,9	72,3	73,0	75,6	75,8	78,8	74,9	70,6	68,2	66,4	68,1	73,6	69,2	75,2	76,7	77,0	58,8	62,1	45,8	49,9	46,4	45,6						
Composés oxygénés							31,4	17,2	21,2	22,2	21,4	19,0	17,2	18,9	15,9	18,8	16,8	22,6	22,7	23,6	24,4	23,8	20,9	15,0	14,0	14,5	36,2	29,5	44,3	40,1	49,4	44,5						
Monoterpènes hydrocarbonés							50,3	63,6	56,6	48,6	57,5	52,7	48,8	49,5	45,0	55,3	42,5	47,5	38,9	49,6	28,0	50,4	41,8	43,2	31,7	30,6	33,2	33,5	33,5	21,6	23,8	23,7						
Sesquiterpènes hydrocarbonés							15,8	13,1	12,5	19,6	16,8	19,3	24,1	26,1	30,6	23,1	32,3	22,8	29,3	16,6	40,1	23,2	27,6	31,9	45,5	46,4	25,5	28,6	12,3	28,6	22,8	21,8						
Non terpénique hydrocarbonés							0,1	tr	0,2	tr	0,6	0,4	0,2	0,1	0,2	0,6	0,1	0,3	0,1	0,2	tr	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,4						
Monoterpènes oxygénés							14,7	13,0	9,9	11,1	13,5	11,6	9,5	10,4	7,0	12,1	7,6	12,3	11,2	9,5	12,6	7,7	9,0	5,1	3,7	4,3	17,4	13,3	31,2	5,6	15,4	20,4						
Sesquiterpènes oxygénés							13,3	3,0	10,6	8,7	6,0	5,2	6,1	6,4	5,7	4,9	7,0	5,6	9,1	10,4	6,7	14,9	10,4	8,3	7,0	7,5	16,7	13,4	10,9	32,4	32,5	22,0						
Diterpènes oxygénés							1,0	0,6	0,1	0,8	1,0	0,5	1,1	1,2	1,6	1,2	3,7	1,7	2,7	3,1	0,5	0,4	1,0	1,2	1,6	1,1	1,5	1,2	0,6	0,4	0,1							
Non-terpéniques oxygénés							2,4	0,6	0,6	1,5	1,0	1,7	0,4	0,8	1,7	0,5	1,1	0,9	0,7	1,0	2,0	0,8	0,8	0,6	1,7	1,1	1,0	0,9	1,1	1,1	0,8	1,8						

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (92, 98) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf pour les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *X. italicum*

^h Huiles essentielles de partie aériennes de *X. italicum* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectromètre de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (75, 83, 105)(König *et al.*, 2001); (92, 98)(Adams, 2009)

Annexe2

Tableau A. 2: Compositions chimiques des huiles essentielles des parties aériennes de *X. spinosum* de Corse

No ^a Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fh}	Parties aériennes ⁱ																				identification ^h					
						S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20		S21	S22	S23	S24	S25
1 α -pinène	936	931	1022	1,01	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,5	0,4	3,6	2,1	2,3	2,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,5	0,1	0,1	2,3	2,3	0,2	0,2	0,2	IR, SM
2 sabinène	973	966	1120	1,01	0,5	0,5	0,3	0,5	tr	0,3	3	6,9	12,2	5,1	5,2	0,1	0,7	tr	tr	0,3	0,5	0,3	0,3	tr	tr	10,2	4,3	0,3	0,1	0,1	IR, SM
3 β -pinène	978	971	1110	1,01	0,8	0,1	0,6	1,2	0,3	3,6	4,3	4,8	5,3	2,5	4,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,6	0,1	3,6	3,6	0,3	0,3	5,1	4,3	0,6	0,3	0,3	IR, SM
4 myrcène	987	982	1157	1,01	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,3	0,3	1,3	0,7	0,5	1,2	0,3	tr	0,1	0,1	0,6	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	1,2	1,2	0,6	0,3	0,3	IR, SM
5 <i>p</i> -cymène	1012	1014	1265	0,93	0,1	tr	0,5	0,3	0,2	0,6	0,6	0,5	0,9	0,4	0,7	0,6	0,1	0,2	0,2	0,5	tr	0,6	0,6	0,2	0,2	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	IR, SM
6 limonène	1025	1024	1199	1,01	1,3	tr	0,1	-	0,1	0,5	0,5	1,3	0,5	0,7	1,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,5	0,5	0,1	0,1	1,3	1,3	0,1	0,6	0,6	IR, SM
7 γ -terpinène	1051	1049	1240	1,01	0,2	0,1	-	-	0,2	0,8	0,8	1,3	0,9	0,6	1,9	0,1	0,2	0,2	0,2	-	0,1	0,8	0,8	0,2	0,2	0,8	0,8	-	0,1	0,1	IR, SM
8 (<i>E</i>)- β -ocimène	1040	1036	1251	1,01	0,2	0,1	0,4	1,3	0,2	0,9	0,9	1,2	0,2	0,8	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4	0,1	0,9	0,9	0,2	0,2	0,9	0,9	0,4	0,1	0,1	IR, SM
9 <i>trans</i> -sabinène hydrate	1053	1053	1450	1,24	0,6	0,1	-	-	0,5	tr	tr	1,2	0,1	0,5	0,5	1,3	0,1	0,5	0,5	-	0,1	tr	tr	0,5	0,5	0,4	0,4	-	1,3	1,3	IR, SM
10 nonanal	1076	1080	1398	1,40	0,1	1,3	1,3	1,2	1,0	0,3	0,3	1,1	1	1,2	1,1	1,2	0,2	1,0	1,0	1,3	1,3	0,3	0,3	1,0	1,0	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	IR, SM
11 terpinèn-4-ol	1164	1161	1590	1,34	2,6	3,2	0,8	5,6	2,9	2,9	2,9	0,1	0,2	2,6	2,2	2,3	0,1	2,9	2,9	0,8	3,2	2,9	2,9	2,9	2,9	1,4	1,4	0,8	2,3	2,3	IR, SM
12 α -terpinéol	1176	1173	1698	1,34	0,1	0,1	0,2	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	1,6	1,3	0,1	0,1	1,1	0,4	0,4	0,2	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	IR, SM
13 décanal	1180	1183	1500	1,40	0,6	0,1	0,2	-	0,1	0,2	0,2	-	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	IR, SM
14 dodécane	1200	1197	1200	1,00	0,1	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	IR, SM
15 thymol	1267	1270	2192	1,34	0,1	0,1	0,7	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	tr	0,2	0,7	0,3	0,3	0,7	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,7	0,2	0,2	IR, SM
16 silphin-1-ène	1350	1347	2095	1,00	0,3	tr	0,2	-	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	tr	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	tr	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	IR, SM
17 α -cubébène	1355	1346	1452	1,00	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	IR, SM
18 α -ylangène	1376	1373	1459	1,00	0,7	-	0,3	0,5	0,3	1,2	0,6	0,2	tr	0,5	0,4	0,9	1,2	0,3	0,3	0,3	-	1,2	1,2	0,3	0,3	0,6	0,6	0,3	0,9	0,9	IR, SM
19 daucène	1380	1376	1486	1,00	0,3	0,2	0,3	0,8	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	IR, SM, ref
20 α -copaène	1379	1381	1483	1,00	1,2	0,3	0,6	0,4	0,2	2,2	2,2	0,3	-	0,2	0,2	0,6	0,8	0,2	0,2	0,6	0,3	2,2	2,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	IR, SM
21 β -bourbonène	1386	1384	1753	1,00	2,3	2,4	0,6	2,3	1,2	0,3	0,3	1,6	1,2	1,3	1,6	2,8	2,3	1,2	1,2	0,6	2,4	0,3	0,3	1,2	1,2	1,2	0,6	2,8	2,8	IR, SM	
22 β -élémane	1389	1387	1589	1,00	0,1	1,4	0,5	0,3	0,3	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	1,4	tr	tr	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,2	0,2	IR, SM
23 dodécanal	1389	1388	1707	1,40	0,1	0,1	0,3	-	0,3	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	IR, SM
24 2,5 diméthoxycymène	1399	1399	1860	1,24	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	-	-	0,1	0,1	0,5	0,1	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4	0,1	0,1	0,2	0,5	0,5	IR, SM
25 β -isocomène	1411	1408	1571	1,00	0,3	0,1	0,2	0,3	tr	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	1,3	0,2	1	tr	tr	0,2	0,1	0,2	0,2	tr	tr	-	-	0,2	0,2	0,2	IR, SM
26 α -gurjunène	1413	1409	1532	1,00	0,3	1,5	0,4	1,8	1,1	1,4	1,4	1,5	1,1	1,3	1,3	1,6	1,2	1,1	1,1	0,4	1,5	1,4	1,4	1,1	1,1	1,5	1,5	0,4	1,6	1,6	IR, SM
27 β -ylangène	1420	1423	1562	1,00	0,2	0,1	0,3	0,3	-	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,2	0,1	0,3	-	-	0,3	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	IR, SM
28 (<i>E</i>)- β -caryophyllène	1421	1415	1583	1,00	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	tr	tr	0,2	0,1	0,3	0,1	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	IR, SM
29 cascarilladiène	1416	1418	1623	1,00	0,2	0,1	0,3	-	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,5	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	IR, SM, ref
30 β -copaène	1431	1431	1583	1,00	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	tr	0,5	0,4	0,4	0,3	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	tr	tr	IR, SM	
31 <i>trans</i> - α -bergamotène	1433	1433	1581	1,00	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,5	-	0,1	0,1	1,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,3	1,3	IR, SM
32 α -sesquisabinène	1435	1437	1639	1,00	0,2	tr	0,3	0,3	0,1	-	-	0,1	-	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3	tr	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,5	IR, SM
33 α -humulène	1455	1449	1654	1,00	3,2	4,3	1,6	4,9	2,1	3,2	2,3	2,9	2,8	2,1	2,1	12,1	3,6	2,1	2,1	1,6	4,3	3,2	3,2	2,1	2,1	2,1	2,1	1,6	7,1	5,1	IR, SM
34 <i>ar</i> -curcumène	1473	1470	1770	1,00	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,7	0,7	0,1	0,1	IR, SM
35 γ -muuroloène	1474	1473	1682	1,00	0,7	0,3	0,1	2,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,7	1,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	1,1	1,1	IR, SM
36 germacrène-D	1480	1476	1693	1,00	8,8	6,3	6,4	6,3	6,8	9,7	6,7	9,3	11,2	6,8	7,9	15,5	12,3	6,8	6,8	6,4	6,3	9,7	9,7	6,8	6,8	7,1	6,2	6,4	5,5	5,5	IR, SM
37 β -sélinène	1486	1483	1702	1,00	0,7	1,5	1,0	0,9	1,9	0,5	0,5	0,2	0,2	1,3	0,8	0,3	0,6	1,9	1,9	1,0	1,5	0,5	0,5	1,9	1,9	0,7	0,7	1,0	0,3	0,3	IR, SM
38 4- ϵ pi-cubébol	1490	1488	1875	1,34	0,1	2,1	0,9	1,4	1,2	0,7	0,7	0,7	1,1	0,5	0,1	0,5	0,4	1,2	1,2	0,9	2,1	0,7	0,7	1,2	1,2	0,7	0,7	0,9	0,5	0,5	IR, SM
39 tridécanal	1493	1489	1798	1,40	tr	0,4	0,1	2,8	0,7	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	0,1	0,7	0,7	0,1	0,4	0,3	0,3	0,7	0,7	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	IR, SM
40 bicyclogermacrène	1494	1492	1715	1,00	0,8	0,8	0,1	0,3	0,7	0,8	0,8	0,9	0,6	0,6	0,7	0,9	0,9	0,7	0,7	0,1	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,3	0,3	0,1	0,9	0,9	IR, SM
41 valencène	1494	1496	1722	1,00	0,6	tr	0,8	-	0,3	0,8	0,8	0,1	0,1	0,6	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,8	tr	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,8	0,5	0,5	IR, SM
42 δ -sélinène	1493	1503	1697	1,00	0,9	0,1	-	0,1	0,7	0,8	0,8	tr	tr	-	0,1	0,2	-	0,7	0,7	-	0,1	0,8	0,8	0,7	0,7	0,1	0,1	-	0,2	0,2	IR, SM, ref
43 (<i>E,E</i>)- α -farnésène	1498	1500	1753	1,00	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	-	0,6	0,2	0,9	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	0,1	0,2	0,2	IR, SM	
44 β -bisabolène	1500	1504	1732	1,00	0,5	0,5	1,2	1,5	0,8	1,6	1,6	0,5	0,6	1,1	0,5	1,6	1,4	0,8	0,8	1,2	0,5	1,6	1,6	0,8	0,8	0,5	0,5	1,2	1,6	1,6	IR, SM
45 β -curcumène	1503	1506	1735	1,00	0,3	0,1	0,6	0,7	0,5	-	-	0,1	0,6	0,3	0,5	0,2	0,3														

Tableau A. 2: Suite

No ^a Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C th	Parties aériennes ⁱ																				identification ^h						
						S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20		S21	S22	S23	S24	S25	
46 cubébol	1514	1512	1922	1,34	2,9	0,4	1,0	0,7	0,4	-	-	1,1	0,7	1,6	1,3	0,4	1,4	0,4	0,4	1,0	0,4	-	-	0,4	0,4	1,2	1,2	1,0	0,4	0,4	IR, SM	
47 δ-cadinène	1514	1515	1759	1,00	1,3	1,3	1,0	0,2	0,3	0,1	0,1	tr	0,5	0,1	0,1	0,4	tr	0,3	0,3	1,0	1,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	1,0	0,4	0,4	IR, SM	
48 β-sesquiphellandréne	1515	1516	1769	1,00	0,2	1,3	1,0	1,9	1,3	1,2	1,2	0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	tr	1,3	1,3	1,0	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3	0,2	0,2	1,0	0,2	0,2	IR, SM	
49 cis-calaménène	1517	1518	1816	1,00	0,4	0,1	0,2	2,9	0,1	0,1	0,1	2	0,1	0,9	1,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	IR, SM	
50 cadina-1,4-diène	1523	1526	1706	1,00	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,1	0,9	1,9	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	IR, SM	
51 α-calacorène	1527	1531	1897	1,00	0,3	0,1	0,5	0,3	tr	-	-	2	0,1	1,3	0,3	0,3	tr	tr	0,5	0,1	-	-	tr	tr	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3	IR, SM		
52 α-cadinène	1534	1536	1743	1,00	0,1	0,3	1,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,6	0,3	0,3	1,2	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	1,2	0,2	0,2	IR, SM		
53 β-élémol	1541	1541	2078	1,34	6,3	5,3	3,6	4,5	5,1	6,3	7,9	3,1	3,6	6,3	8,2	3,7	9,3	5,1	5,1	3,6	5,3	6,3	6,3	5,1	5,1	5,6	8,6	3,6	9,7	9,7	IR, SM	
54 β-calacorène	1541	1543	1939	1,00	0,3	1,7	1,0	0,7	4,6	0,3	0,3	1,8	1,2	1,9	0,4	0,3	0,4	4,6	4,6	1,0	1,7	0,3	0,3	4,6	4,6	1,8	1,8	1,0	0,3	0,3	IR, SM	
55 germacrène-D-4-ol	1576	1573	2028	1,34	2,9	0,8	6,5	3,9	3,2	3,2	3,2	1,1	1,2	2,2	0,5	1,9	0,4	3,2	3,2	6,5	0,8	3,2	3,2	3,2	3,2	0,3	0,3	6,5	1,9	1,9	IR, SM	
56 oxyde de caryophyllène	1578	1578	1960	1,59	3,1	1,9	6,5	0,6	1,1	5,4	5,4	0,2	0,3	3,2	3,4	1,7	4,6	1,1	1,1	6,5	1,9	5,4	5,4	1,1	1,1	1,4	1,4	6,5	1,7	1,7	IR, SM	
57 β-copaène-4-α-ol	1592	1595	2035	1,34	1,3	1,1	0,9	0,8	1,1	0,9	0,9	0,2	0,2	0,6	4,8	0,3	0,3	1,1	1,1	0,9	1,1	0,9	0,9	1,1	1,1	1,3	1,3	0,9	0,3	0,3	IR, SM	
58 hénadécane	1600	1600	1600	1,00	0,3	1,1	0,3	0,1	-	0,7	0,7	0,7	0,8	4,3	3,6	0,2	0,2	-	-	0,3	1,1	0,7	0,7	-	-	3,1	0,1	0,3	0,2	0,2	IR, SM	
59 époxyde d'humulène II	1602	1596	2034	1,59	4,2	4,3	9,0	4,3	5,2	9,3	9,3	3,6	3,2	1,6	1,8	5,6	9,4	5,2	5,2	9,0	4,3	9,3	9,3	5,2	5,2	1,6	3,6	9,0	5,6	9,6	IR, SM	
60 cadalène	1654	1654	2203	1,00	8,7	8,9	5,8	6,2	7,5	4,2	3,8	4,5	6,3	5,3	3,1	6	7,3	7,5	7,5	5,8	8,9	4,2	4,2	7,5	7,5	3,2	2,6	5,8	6	6	IR, SM	
61 eudesma-4(15),7dièn-1-β-ol	1672	1672	2352	1,34	21,3	26	22,0	21	22,3	17,3	23,3	21,3	21,3	22,3	18,3	17,3	17,3	22,3	22,3	22,0	26	17,3	17,3	22,3	22,3	16,4	25,3	22,0	21,3	22,3	IR, SM	
62 heptadécane	1700	1700	1700	1,00	2,1	0,1	0,1	-	-	1	1	0,1	0,1	2,6	0,1	0,1	0,4	-	-	0,1	0,1	1	1	-	-	1	1	0,1	0,1	0,1	IR, SM	
63 cyclocolorénone	1743	1744	2354	1,30	3,1	3,2	4,1	2,2	6,9	1,1	1,1	0,6	1,5	1,9	3,2	1,6	0,3	6,9	6,9	4,1	3,2	1,1	1,1	6,9	6,9	3,2	1,2	4,1	1,6	1,6	IR, SM	
64 octadécane	1800	1799	1800	1,00	0,8	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	IR, SM	
65 6,10,14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1817	2082	1,30	1,1	0,1	0,1	1,1	1,0	0,2	0,2	0,6	0,4	0,8	0,8	1,3	2,6	1,0	1,0	0,1	0,1	0,2	0,2	1,0	1,0	1	1	0,1	1,3	1,3	IR, SM, ref	
66 nonadécane	1900	1900	1900	1,00	0,3	0,1	tr	-	-	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	-	-	tr	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	tr	0,1	0,1	IR, SM	
67 α-terpinène de géranyle	1942	1942	2218	1,55	0,2	0,5	0,3	0,4	0,3	-	-	0,8	0,2	tr	tr	0,6	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	-	-	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,6	0,6	IR, SM	
68 eicosane	2000	2000	2000	1,00	0,2	0,1	0,1	tr	-	0,1	0,1	tr	0,1	tr	-	tr	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,2	0,1	tr	tr	IR, SM	
69 (E)-phytol	2096	2097	2605	1,34	0,9	0,5	1,2	0,8	1,2	0,1	0,1	0,8	0,9	1,1	0,9	1,3	0,1	1,2	1,2	1,2	0,5	0,1	0,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	IR, SM	
70 éneicosane	2100	2100	2100	1,00	0,3	-	-	-	tr	0,5	0,5	tr	0,1	tr	-	tr	2,7	tr	tr	-	-	0,5	0,5	tr	tr	-	-	-	tr	tr	IR, SM	
71 dodécane	2200	2200	2200	1,00	0,2	0,2	0,1	-	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,2	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM
72 pentacosane	2500	2500	2500	1,00	0,3	0,1	0,1	tr	tr	-	-	tr	tr	tr	tr	0,1	-	tr	tr	0,1	0,1	-	-	tr	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM
73 heptacosane	2700	2700	2700	1,00	0,3	0,3	0,1	-	tr	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	tr	tr	0,1	0,3	0,1	0,1	tr	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	IR, SM	
74 octacosane	2800	2800	2800	1,00	0,1	0,5	0,1	tr	tr	0,1	0,1	-	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,5	0,1	0,1	tr	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	IR, SM	
Total identifié (%) ⁱ					96,2	90,6	91,7	94,3	91,6	91,5	96,9	91,6	90,4	97	97,2	96,1	93,9	91,6	91,6	91,7	90,6	91,5	91,5	91,6	91,6	91,1	91,5	91,7	91,1	94,1	90,4	
Rendement % (m/ms)					-	0,08	0,06	0,07	0,08	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,05	0,06	0,06	0,08	0,05	0,08	0,06	0,08	0,06	0,08	0,05	
Familles de composés																																
Composés hydrocarbonés					44,3	38,9	31,8	41,9	36,0	42,4	40,6	53,0	52,6	49,6	48,9	53,7	44,8	36,0	36,0	31,8	38,9	42,4	42,4	36,0	36,0	52,5	41,0	31,8	38,7	36,7		
Composés oxygénés					51,9	51,7	59,9	52,4	55,6	49,1	56,3	38,6	37,8	47,4	48,3	42,4	49,1	55,6	55,6	59,9	51,7	49,1	49,1	55,6	55,6	38,6	50,5	59,9	52,4	57,4		
Monoterpènes hydrocarbonés					3,3	1,2	2,7	3,7	1,2	7,5	10,8	20,9	22,8	12,9	17,0	2,3	2,0	1,2	2,7	1,2	7,5	1,2	1,2	22,2	15,5	2,7	2,3	2,3				
Sesquiterpènes hydrocarbonés					36,0	34,6	27,8	37,8	34,3	31,9	26,8	31,0	28,3	29,3	27,8	50,4	38,7	34,3	34,3	27,8	34,6	31,9	31,9	34,3	34,3	25,1	23,6	27,8	35,4	33,4		
Non terpénique hydrocarbonés					8,9	6,3	10,0	4,6	5,7	11,6	11,6	4,0	3,9	4,7	2,3	6,4	13,3	5,7	5,7	10,0	6,3	11,6	11,6	5,7	5,7	3,7	5,4	10,0	6,4	10,4		
Monoterpènes oxygénés					3,9	4,1	2,2	7,1	4,8	3,7	3,3	4,0	1,9	3,5	2,9	5,0	2,2	4,8	4,8	2,2	4,1	3,7	3,7	4,8	4,8	2,8	2,8	2,2	5,0	5,0		
Sesquiterpènes oxygénés					41,3	41,9	45,8	35,2	41,3	35,6	43,2	29,0	30,7	42,9	43,4	27,6	34,2	41,3	41,3	45,8	41,9	35,6	35,6	41,3	41,3	33,2	40,1	45,8	37,6	38,6		
Diterpènes oxygénés					0,9	0,5	1,2	0,8	1,2	0,1	0,1	0,8	0,9	1,1	0,9	1,3	0,1	1,2	1,2	1,2	0,5	0,1	0,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3		
Non-terpéniques oxygénés					1,9	2,0	2,0	5,1	3,1	1,1	1,1	1,9	1,9	2,6	2,9	3,1	3,4	3,1	3,1	2,0	2,0	1,1	1,1	3,1	3,1	2,8	2,8	2,0	3,1	3,1		

^a L'ordre d'éluion est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (19,29) (Adams, (2009))^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir Chapitre 1 section sequence analytique^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire

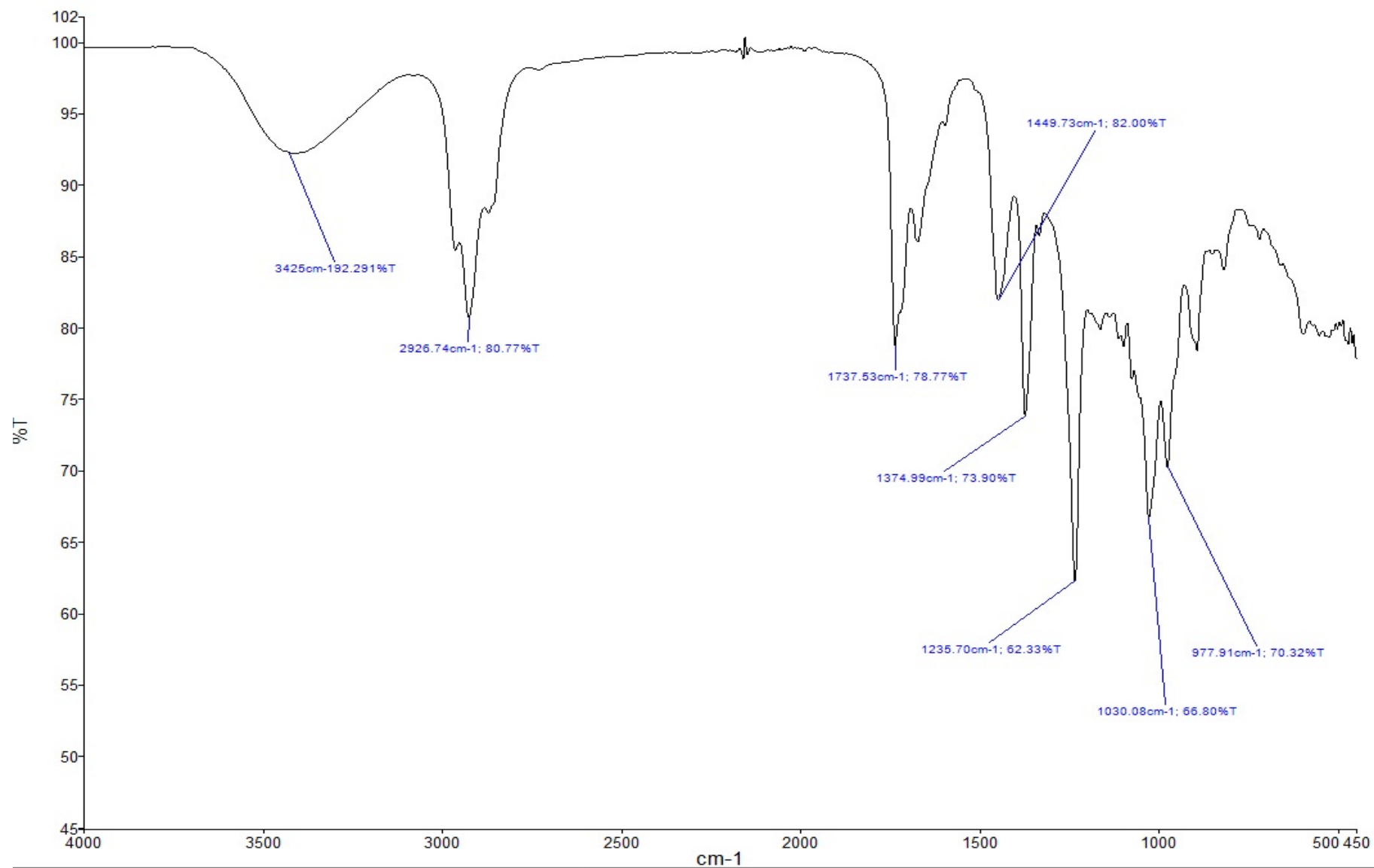
sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^h Huiles essentielles collectives de *X. spinosum*ⁱ Huiles essentielles de partie aériennes de *X. spinosum* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 10. A^h Ir: Indices de rétention, SM: Spectromètre de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (42; 65)(König *et al.*, 2001); (19; 29)(Adams, 2009)

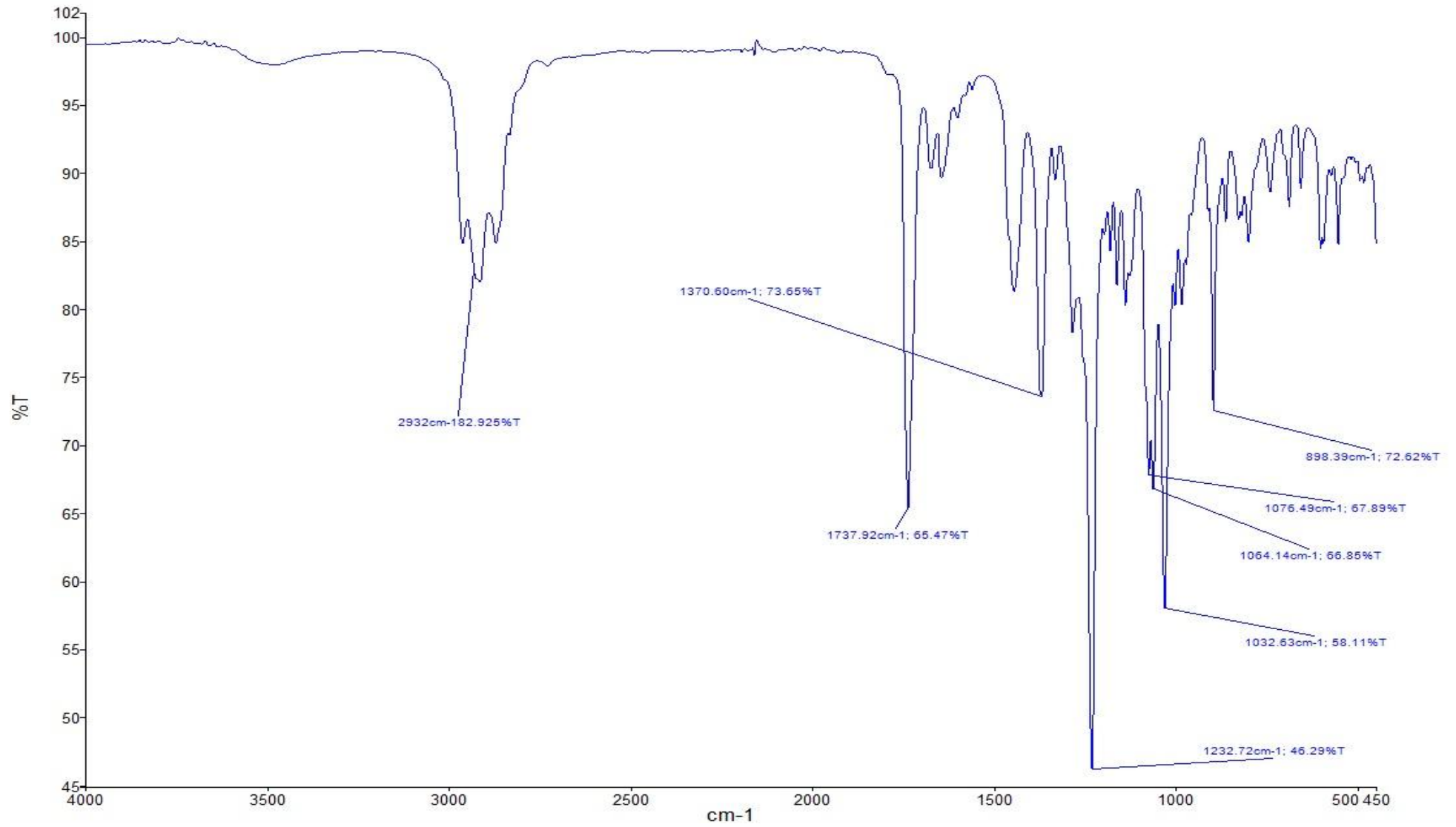
Tableau A.3 : suite

No ^a Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																				identification ⁱ							
						S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20		S21	S22	S23	S24	S25		
45 <i>β</i> -sésélinène	1486	1480	1712	1,00	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	tr	-	tr	tr	tr	0,1	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR,SM
46 bicyclogermacrène	1494	1492	1710	1,00	0,3	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,7	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR,SM
47 <i>α</i> -muuroloène	1496	1496	1720	1,00	0,1	tr	0,1	-	tr	tr	tr	tr	-	-	tr	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR,SM
48 (<i>E,E</i>)- <i>α</i> -farnésène	1498	1499	1752	1,00	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	IR,SM	
49 <i>γ</i> -cadinène	1507	1505	1755	1,00	0,2	0,2	0,2	tr	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	tr	tr	0,1	-	-	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	-	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	IR,SM	
50 <i>iso</i> -shyobunone	1515	1511	1900	1,31	0,2	-	-	tr	-	-	-	-	tr	tr	-	-	-	0,2	0,2	-	0,2	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	IR,SM	
51 <i>δ</i> -cadinène	1507	1513	1761	1,00	0,1	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	1,4	-	-	0,2	0,2	0,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	IR,SM		
52 (<i>E</i>)-nérolidol	1553	1546	2040	1,34	0,2	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-	IR,SM	
53 2-méthylbutyrate de 8,9-Dihydrothymyle	1548	1551	1910	1,55	2,5	2,0	2,0	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	1,3	1,3	1,7	3,1	3,1	1,6	1,6	0,9	0,8	1,5	1,8	1,8	2,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,1	0,7	IR,SM,ref	
54 2-méthylbutyrate de thymyle	1554	1553	2170	1,55	1,9	2,8	3,1	1,9	2,8	2,8	2,8	2,8	1,9	1,9	3,2	2,1	2,1	2,1	2,1	0,6	1,8	2,1	3,2	3,2	3,4	1,4	1,4	1,4	5,2	1,4	IR,SM		
55 isoalérate de thymyle	1556	1556	2143	1,55	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,1	0,9	0,9	0,3	0,3	1,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	IR,SM		
56 isoalérate de carvacryle	1590	1588	2175	1,55	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR,SM	
57 <i>cis</i> -alcool artemuic	1597	1590	1968	1,34	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR,SM, ref	
58 <i>trans</i> -alcool artemuic	1613	1596	1976	1,34	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR,SM, ref	
59 <i>τ</i> -cadinol	1633	1630	2170	1,34	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,6	0,6	0,1	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	IR,SM		
60 <i>τ</i> -muurolool	1633	1634	2143	1,34	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,6	0,1	0,1	0,7	0,5	0,7	0,7	0,4	0,4	0,4	0,1	1,0	1,0	1,0	0,2	1,0	IR,SM		
61 tiglate de thymyle	1640	1640	2175	1,55	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,8	0,5	0,5	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	-	-	-	0,3	-	IR,SM	
62 7-méthylbutyrate de 3-méthoxycymène	1775	1775	2340	1,55	0,2	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	IR,SM	
63 pimara-8(14),15-diène	1955	1958	2046	1,00	0,4	-	-	0,6	-	-	-	-	0,6	0,6	tr	0,3	0,3	tr	tr	0,4	tr	0,9	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2	IR,SM	
64 oxyde de manoyle	2004	2007	2351	1,24	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	-	-	0,4	0,4	0,8	0,4	1,0	0,4	0,4	0,1	-	-	-	0,1	-	IR,SM		
65 (<i>Z</i>)-abiéniol	2146	2151	2509	1,34	1,8	1,1	1,1	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,5	1,5	1,4	0,6	0,6	0,3	0,3	1,2	0,3	0,3	1,6	1,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,7	0,5	IR,SM,ref		
Total identifiés(%)					97,0	93,3	96,2	92,5	94,7	98,9	91,2	93,7	91,5	95,5	96,9	90,7	95,9	93,9	90,0	91,9	99,3	96,1	95,1	96,4	95,6	93,0	94,1	94,1	96,7	98,8			
Rdt % (m/ms)					-	0,43	0,46	0,43	0,43	0,43	0,46	0,45	0,45	0,46	0,43	0,46	0,43	0,43	0,46	0,43	0,46	0,46	0,46	0,46	0,47	0,42	0,43	0,46	0,43	0,46	0,45		
Famille de composés																																	
Composés hydrocarbonés					43,8	33,8	34,4	38,8	37,2	41,0	36,6	36,0	38,5	38,3	48,7	50,6	53,2	46,6	46,2	48,0	53,4	55,9	38,9	39,5	39,6	40,2	41,4	41,4	41,1	42,5			
Composés oxygénés					53,2	59,5	61,8	53,7	57,5	57,9	54,6	57,8	53,0	57,2	48,2	40,1	42,8	47,4	43,8	43,9	45,9	40,3	56,2	56,9	55,9	52,8	52,7	52,7	55,6	56,3			
Monoterpènes hydrocarbonés					40,3	31,9	31,7	36,7	35,3	39,1	34,7	34,1	36,4	36,2	45,8	48,7	51,3	44,7	44,3	44,9	51,3	52,4	36,8	37,4	37,2	38,4	38,4	38,1	39,4				
Sesquiterpènes hydrocarbonés					3,0	1,7	2,6	1,3	1,6	1,6	1,6	1,6	1,3	1,3	2,8	1,1	1,1	1,6	1,6	2,6	1,8	2,4	1,7	1,7	1,5	2,6	2,6	2,2	2,6				
Diterpènes hydrocarbonés					0,4	-	-	0,6	-	-	-	-	0,6	0,6	-	0,3	0,3	-	-	0,4	-	0,9	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2			
Monoterpènes oxygénés					48,9	57,1	58,7	50,7	55,1	55,5	52,2	55,4	50,0	54,2	44,9	38,6	41,3	45,0	41,4	40,5	43,5	37,2	52,3	53,0	54,7	50,6	50,5	50,5	54,0	54,1			
Sesquiterpènes oxygénés					1,7	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,4	0,8	0,8	1,5	1,5	1,0	1,5	1,3	1,4	1,4	0,6	1,6	1,6	1,6	0,6	1,6			
Diterpènes oxygénés					2,0	1,3	1,4	1,7	1,3	1,3	1,3	1,3	1,7	1,7	1,7	0,6	0,6	0,7	0,7	2,0	0,7	1,3	2,0	2,0	0,7	0,5	0,5	0,5	0,8	0,5			
Autres composés hydrocarboné					0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	0,5	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3				
Autres composés oxygénés					0,6	0,2	0,8	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2	0,5	0,5	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1				
Fonctions chimiques																																	
Composés aromatiques					75,8	71,5	72,5	66,6	72,6	74,7	69,5	71,7	65,8	69,7	65,0	60,1	67,0	59,1	57,2	55,6	68,2	59,7	81,4	84,4	86,9	81,3	84,0	84,0	87,6	88,0			
Composés non aromatiques					21,2	21,8	23,7	25,9	22,1	24,2	21,7	22,1	25,7	25,8	31,9	30,6	29,0	34,9	32,8	36,3	31,1	36,4	13,7	12,0	8,7	11,7	10,1	10,1	9,1	10,8			
Oxydes					40,9	50,1	50,8	46,3	48,2	48,6	45,3	48,5	45,6	49,8	37,0	29,8	32,5	37,9	35,1	35,3	38,3	32,6	44,8	45,5	46,2	46,8	46,8	46,8	46,5	50,4			
Cétones					1,3	0,5	1,1	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,3	0,3	0,7	0,7	0,4	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4			
Aldéhydes					0,2	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	-	-	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	0,1	-			
Alcools					4,8	2,7	2,9	3,0	2,7	2,7	2,7	2,7	3,0	3,0	4,3	2,2	2,2	2,9	2,9	3,5	2,8	2,5	3,8	3,8	2,0	3,0	2,9	2,9	2,2	2,9			
Esters					6,0	6,0	6,6	4,0	5,9	5,9	5,9	5,9	4,0	4,0	6,4	7,8	7,8	5,8	5,0	4,4	4,0	4,3	6,7	6,7	7,6	2,6	2,6	2,6	6,4	2,6			

Annexe 4 : Spectre infrarouge de 8-acétoxybisabolène-1,9-diol



Annexe 5 : Spectre infrarouge de l'oxyde d'acétoxybisabolène



Annexe 6

Tableau A.4 : Composition chimiques des huiles essentielles de *S. vulgaris* de Corse

No ^a	Components ^{b,c}	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h															identification ⁱ
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	
1	nonène	837	842	932	1,00	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,5	0,3	1,0	0,1	0,3	0,1	0,4	1,6	IR, SM
2	α -pinène	936	931	1057	1,01	1,3	1,2	0,3	1,6	0,2	0,6	0,2	0,2	1,2	0,3	1,2	1,2	1,3	0,2	0,5	1,5	IR, SM
3	sabinène	973	967	1120	1,01	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	1,2	0,3	0,2	0,5	0,1	1,6	IR, SM
4	β -pinène	978	973	1110	1,01	1,2	1,3	2,1	0,5	1,2	0,2	1,6	1,3	0,5	1,3	0,9	0,2	0,2	1,2	0,3	0,2	IR, SM
5	myrcène	987	982	1159	1,01	1,2	1,3	0,3	0,5	0,3	0,1	0,3	0,2	1,9	1,3	1,0	0,2	0,1	1,3	0,4	1,3	IR, SM
6	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	0,93	0,2	0,2	0,5	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,7	0,2	0,3	0,6	0,4	0,3	0,1	0,3	IR, SM
7	limonène	1025	1021	1199	1,01	1,3	1,5	3,9	3,7	4,1	4,4	4,2	2,1	2,2	4,9	3,9	1,4	3,2	2,1	3,3	4,6	IR, SM
8	β -phellandrène	1023	1024	1208	1,01	0,3	0,2	0,3	1,0	0,1	0,2	0,6	0,1	0,6	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,6	0,2	IR, SM
9	(<i>Z</i>)- β -ocimène	1028	1030	1235	1,01	0,4	0,4	1,2	1,5	0,1	0,4	0,2	0,1	0,4	0,4	0,1	0,3	0,3	0,3	1,6	0,5	IR, SM
10	<i>p</i> -crésol	1062	1054	2008	1,34	0,1	tr	tr	-	0,3	tr	tr	0,3	tr	tr	0,3	0,3	0,3	tr	tr	0,3	IR, SM
11	terpinolène	1082	1083	1279	1,01	5,2	4,3	3,9	4,3	3,2	4,1	5,3	4,8	3,0	3,3	3,3	3,9	4,1	4,4	4,4	4,1	IR, SM
12	4-méthyl acétophénone	1157	1153	1747	1,40	tr	tr	0,1	0,1	0,3	tr	tr	0,3	0,1	tr	tr	0,4	tr	tr	tr	tr	IR, SM
13	cryptone	1160	1156	1671	1,40	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	IR, SM
14	<i>p</i> -cymèn-8-ol	1164	1162	1833	1,34	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	tr	tr	0,1	IR, SM
15	terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	1,34	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	IR, SM
16	α -terpinéol	1176	1173	1700	1,34	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
17	<i>trans</i> -carvéol	1200	1198	1832	1,34	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
18	<i>cis</i> -carvéol	1210	1208	1863	1,34	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
19	néral	1215	1217	1679	1,40	0,2	0,2	tr	tr	0,2	0,2	0,1	0,2	tr	tr	0,1	tr	0,2	0,2	tr	0,3	IR, SM
20	<i>cis</i> -myrtanol	1238	1243	1856	1,34	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	IR, SM
21	<i>iso</i> -ascaridole	1295	1289	1846	1,30	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	IR, SM
22	7- α -silphiperfol-5-ène	1329	1324	1435	1,00	0,2	0,2	0,3	tr	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	0,5	0,2	IR, SM
23	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	1,3	1,2	1,7	0,9	1,3	1,2	1,7	1,8	2,3	1,3	1,4	1,2	1,8	1,4	1,1	2,3	IR, SM
24	α -cubébène	1355	1350	1455	1,00	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	0,3	tr	tr	tr	tr	IR, SM
25	α -copaène	1379	1379	1490	1,00	1,2	1,1	1,2	0,9	2,4	0,3	1,3	1,5	0,6	2,2	0,3	1,0	0,2	1,3	0,2	0,3	IR, SM

Tableau A.4 : suite

No ^a	Components ^{b,c}	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h															identification ⁱ	
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15		
26	<i>β</i> -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,5	0,3	0,3	0,2	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, SM
27	<i>iso</i> -caryophyllène	1411	1412	1759	1,00	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	IR, SM
28	(<i>E</i>)- <i>β</i> -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	5,6	5,5	5,3	5,3	4,5	5,1	4,5	3,7	3,5	3,4	3,6	3,1	3,3	7,8	8,9	5,1	IR, SM	
29	<i>α</i> -humulène	1455	1449	1641	1,00	57,3	59,7	57,1	55,3	54,5	59,2	56,3	57,9	56,7	53,8	55,6	55,9	58,1	51,3	55,7	50,3	IR, SM	
30	<i>ar</i> -curcumène	1475	1471	1663	1,00	4,3	3,1	1,2	1,3	2,4	2,4	3,4	1,3	2,7	2,8	1,3	2,5	2,1	3,7	1,4	1,8	IR, SM	
31	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	1,3	1,6	3,5	3,3	4,2	2,3	2,6	3,8	3,9	4,3	4,2	4,9	3,3	2,3	3,4	3,6	IR, SM	
32	<i>γ</i> -humulène	1483	1481	1702	1,00	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,5	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	0,6	0,1	IR, SM	
33	<i>β</i> -sélinène	1477	1483	1809	1,00	0,2	0,2	0,5	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	1,0	0,1	0,2	1,7	0,2	0,9	0,6	0,3	IR, SM	
34	zingibérène	1489	1491	1719	1,00	0,2	0,2	0,3	1,7	0,9	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,8	0,2	0,4	IR, SM	
35	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,7	0,4	0,1	0,5	0,3	0,2	0,4	IR, SM	
36	<i>α</i> -muurolène	1496	1497	1720	1,00	tr	-	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	IR, SM	
37	<i>α</i> -(<i>E,E</i>)-farnésène	1498	1499	1739	1,00	0,2	0,2	1,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,7	0,1	0,2	1,1	0,1	IR, SM	
38	<i>β</i> -bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM	
39	<i>δ</i> -cadinène	1520	1521	1751	1,00	0,6	0,8	0,4	1,7	0,8	1,9	0,4	0,9	0,4	0,7	0,8	0,2	0,8	1,1	0,8	1,8	IR, SM	
40	(<i>E</i>)-nérolidol	1558	1554	2034	1,34	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM	
41	spathulénilol	1572	1563	2090	1,34	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	tr	0,1	IR, SM	
42	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	0,2	0,2	0,3	0,6	1,0	1,5	0,3	1,2	0,3	0,2	0,7	0,9	0,8	0,3	1,4	1,9	IR, SM	
43	silphiperfol-6-ène-5-one	1595	1595	2023	1,40	0,5	0,6	2,6	2,3	3,2	3,6	2,3	3,3	3,3	4,9	3,9	4,4	3,9	3,5	3,4	4,2	IR, SM, Ref	
44	époxyde d' humulène II	1595	1599	2092	1,59	0,2	0,2	0,3	tr	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,5	0,5	0,6	0,3	0,2	IR, SM	
45	<i>épi</i> -cubénol	1623	1624	2059	1,34	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	IR, SM	
46	<i>τ</i> -muurolol	1633	1626	2152	1,34	0,6	0,6	0,1	0,4	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	IR, SM	
47	<i>α</i> -bisabolol	1673	1672	2219	1,34	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM	
48	acide tétradécanoïque	1748	1752	2564	1,55	tr	tr	tr	-	0,1	tr	tr	0,2	0,4	0,3	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	IR, SM, Ref	
49	octadécane	1800	1800	1800	1,00	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	tr	tr	0,1	IR, SM	
50	acide hexadécanoïque	1951	1951	2870	1,55	0,1	0,2	0,1	-	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	IR, SM, Ref	

Tableau A.4 : suite

No ^a	Components ^{b,c}	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h														identification ⁱ			
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14		S15		
51	géranyllinalol	2008	2010	2539	1,34	3,5	2,2	3,1	2,5	1,0	1,7	1,7	3,5	3,1	2,5	3,2	3,1	4,1	1,2	1,6	2,1	IR, SM		
52	(Z)-phytol	2080	2083	2572	1,34	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	1,2	0,1		IR, SM		
53	(E)-phytol	2098	2100	2730	1,34	2,9	3,1	1,9	2,3	2,1	2,8	2,1	0,6	1,9	2,0	1,8	2,1	2,6	4,5	0,4	2,8	IR, SM		
54	hexacosane	2600	2600	2600	1,00	0,3	0,3	0,3	0,9	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	1,3	0,2	0,3	0,4	0,2	IR, SM		
Total identifiés %						95,2	94,6	96,6	96,0	93,0	96,6	94,0	94,3	96,2	95,0	93,7	97,2	96,1	95,1	96,4	96,2			
Rdt % (m/ms)						-	0,11	0,13	0,13	0,13	0,17	0,11	0,12	0,13	0,13	0,18	0,13	0,11	0,12	0,17	0,13			
Famille de composés																								
Composés hydrocarbonés						85,8	86,4	87,5	86,9	83,1	85,5	86,3	82,8	85,2	83,4	82,1	82,4	82,3	83,4	87,4	83,4			
Composés oxygénés						9,2	8,1	9,1	9,1	9,8	11,1	7,7	11,5	10,9	11,3	11,6	14,3	13,8	11,7	9,0	12,8			
Monoterpènes hydrocarbonés						11,4	10,7	13,1	13,9	9,8	10,4	13,2	9,3	10,8	12,2	12,0	8,4	10,0	10,6	11,3	14,3			
Sesquiterpènes hydrocarbonés						73,8	75,2	73,7	71,8	72,7	74,3	72,4	73,0	73,5	70,7	68,8	72,5	71,7	72,4	75,3	67,2			
Composés non terpéniques hydrocarbonés						0,7	0,6	0,7	1,2	0,7	0,8	0,7	0,5	1,0	0,7	1,3	1,7	0,6	0,4	0,8	1,9			
Monoterpènes oxygénés						0,5	0,3	0,1	0,2	0,7	0,3	0,1	0,8	0,3	0,1	0,5	1,0	0,8	0,2	-	0,7			
Sesquiterpènes oxygénés						2,0	2,1	3,6	3,7	5,3	6,0	3,4	5,8	4,6	5,9	5,9	7,3	6,0	5,3	5,7	7,0			
Diterpènes oxygénés						6,6	5,5	5,2	5,1	3,3	4,6	4,1	4,3	5,3	4,8	5,1	5,3	5,7	6,0	3,2	5,0			
Composés non terpéniques oxygénés						0,1	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	0,6	0,7	0,5	0,1	0,7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1		

^a L'ordre d'éluion est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (43) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *Senecio vulgaris*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *Senecio vulgaris* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (48, 50)(König *et al.*, 2001); (43)(Adams, 2009)

Tableau A.4 : suite

No ^a	Components ^{b,c}	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Parties aériennes ^h														identification ⁱ	
						S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29		S30
1	nonène	837	842	932	1,00	0,5	0,6	0,5	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	IR, SM
2	α -pinène	936	931	1057	1,01	1,3	1,6	1,5	0,3	1,4	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	0,6	0,6	0,2	1,6	IR, SM
3	sabinène	973	967	1120	1,01	0,6	0,3	0,3	1,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,4	0,3	IR, SM
4	β -pinène	978	973	1110	1,01	0,5	0,3	0,2	1,3	0,3	3,2	0,3	0,3	0,3	0,3	1,2	0,3	0,3	1,1	1,3	IR, SM
5	myrcène	987	982	1159	1,01	0,2	3,2	2,9	1,5	0,3	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,3	0,8	0,8	0,3	0,6	IR, SM
6	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	0,93	0,4	0,3	0,4	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	IR, SM
7	limonène	1025	1021	1199	1,01	1,3	3,6	4,2	5,2	3,8	3,6	4,2	2,7	3,8	3,8	3,0	3,6	3,2	2,7	4,6	IR, SM
8	β -phellandrène	1023	1024	1208	1,01	0,9	0,5	0,6	0,7	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,5	IR, SM
9	(<i>Z</i>)- β -ocimène	1028	1030	1235	1,01	1,9	1,6	1,7	2,0	0,7	0,6	0,9	1,3	0,9	0,9	0,3	1,2	1,3	0,6	0,4	IR, SM
10	<i>p</i> -crésol	1062	1054	2008	1,34	tr	0,2	0,2	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
11	terpinolène	1082	1083	1279	1,01	5,3	4,6	5,2	6,3	5,6	4,6	5,8	5,6	3,1	6,8	5,3	5,3	6,1	5,3	6,1	IR, SM
12	4-methyl acétophénone	1157	1153	1747	1,40	0,1	0,2	0,2	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
13	cryptone	1160	1156	1671	1,40	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
14	<i>p</i> -cymèn-8-ol	1164	1162	1833	1,34	0,1	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	IR, SM
15	terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	1,34	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
16	α -terpinéol	1176	1173	1700	1,34	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
17	<i>trans</i> -carvéol	1200	1198	1832	1,34	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
18	<i>cis</i> -carvéol	1210	1208	1863	1,34	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
19	néral	1215	1217	1679	1,40	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	IR, SM
20	<i>cis</i> -myrtanol	1238	1243	1856	1,34	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
21	<i>iso</i> -ascaridole	1295	1289	1846	1,30	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
22	7- α -silphiperfol-5-ène	1329	1324	1435	1,00	tr	0,2	0,2	tr	0,5	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,6	IR, SM
23	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	1,7	2,4	1,3	1,6	1,9	4,5	4,5	4,3	4,5	4,4	3,6	4,4	4,4	3,8	4,2	IR, SM
24	α -cubébène	1355	1350	1455	1,00	0,3	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
25	α -copaène	1379	1379	1490	1,00	1,0	1,2	1,2	1,3	0,4	1,2	2,6	2,1	2,1	2,1	1,3	3,1	2,1	1,5	1,3	IR, SM

Tableau A.4 : suite

No ^a	Components ^{b,c}	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Parties aériennes ^h														identification ⁱ	
						S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29		S30
26	β -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	0,3	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	IR, SM
27	<i>iso</i> -caryophyllène	1411	1412	1759	1,00	tr	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	IR, SM
28	(<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	4,8	4,8	5,2	3,5	3,4	3,8	3,1	3,1	2,9	2,9	1,8	2,5	2,9	1,3	4,6	IR, SM
29	α -humulène	1455	1449	1641	1,00	50,0	51,2	52,3	50,3	52,3	49,1	48,3	55,1	53,2	50,3	52,1	50,0	51,0	53,1	47,6	IR, SM
30	<i>ar</i> -curcumène	1475	1471	1663	1,00	3,3	3,1	1,6	3,4	1,5	5,3	5,8	5,3	5,9	5,3	5,2	5,3	5,8	5,3	5,4	IR, SM
31	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	4,2	3,2	3,1	2,1	3,6	2,3	3,1	2,1	2,6	2,6	1,6	2,6	2,1	3,5	2,5	IR, SM
32	γ -humulène	1483	1481	1702	1,00	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, SM
33	β -sélinène	1477	1483	1809	1,00	1,0	0,5	0,5	0,6	1,5	0,6	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, SM
34	zingibérène	1489	1491	1719	1,00	0,2	0,5	0,6	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	IR, SM
35	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	IR, SM
36	α -muurolène	1496	1497	1720	1,00	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
37	α -(<i>E,E</i>)-farnésène	1498	1499	1739	1,00	0,3	0,2	0,2	0,2	1,3	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,9	0,1	0,1	0,9	1,1	IR, SM
38	β -bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,1	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
39	δ -cadinène	1520	1521	1751	1,00	0,9	0,6	0,6	0,7	0,3	1,0	0,5	0,4	0,5	0,5	1,3	0,5	0,5	1,4	1,0	IR, SM
40	(<i>E</i>)-nérolidol	1558	1554	2034	1,34	0,2	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM
41	spathuléol	1572	1563	2090	1,34	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	IR, SM
42	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	0,5	0,6	0,6	0,7	1,3	0,3	2,1	1,7	2,1	2,1	0,3	2,1	2,1	0,3	0,2	IR, SM
43	silphiperfol-6-ène-5-one	1595	1595	2023	1,40	3,1	3,4	3,6	2,2	3,8	2,3	1,6	1,4	1,6	1,6	3,5	4,2	3,6	2,6	2,5	IR, SM, Ref
44	époxyde d' humulène II	1595	1599	2092	1,59	tr	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	IR, SM
45	<i>épi</i> -cubénol	1623	1624	2059	1,34	0,3	0,3	0,3	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	IR, SM
46	τ -muurolol	1633	1626	2152	1,34	0,4	0,6	0,6	0,6	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,4	IR, SM
47	α -bisabolol	1673	1672	2219	1,34	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM
48	acide tétradécanoïque	1748	1752	2564	1,55	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM, Ref
49	octadécane	1800	1800	1800	1,00	0,6	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, SM
50	acide hexadécanoïque	1951	1951	2870	1,55	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, SM, Ref

Tableau A.4 : suite

No ^a	Components ^{b,c}	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Parties aériennes ^h														identification ⁱ	
						S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29		S30
51	géranyllinalol	2008	2010	2539	1,34	2,2	1,9	2,1	1,2	1,2	3,1	3,1	2,4	3,1	2,7	2,7	2,7	2,1	3,9	2,9	IR, SM
52	(Z)-phytol	2080	2083	2572	1,34	tr	0,2	0,2	0,2	1,5	0,3	1,5	1,3	1,3	1,3	0,3	1,3	1,2	0,2	0,3	IR, SM
53	(E)-phytol	2098	2100	2730	1,34	2,0	1,1	1,0	1,3	2,8	3,7	0,6	0,7	0,7	0,7	3,7	0,7	0,7	0,9	1,7	IR, SM
54	hexacosane	2600	2600	2600	1,00	1,2	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, SM
Total identifiés %						93,0	95,5	96,3	95,0	93,1	95,6	93,6	95,2	93,9	93,6	93,4	95,2	94,7	93,5	95,5	
Rdt % (m/ms)						0,13	0,15	0,13	0,13	0,16	0,13	0,12	0,13	0,14	0,13	0,12	0,12	0,11	0,13	0,12	
Famille de composés																					
Composés hydrocarbonés						83,0	85,9	85,8	85,7	81,5	84,6	83,5	86,7	84,1	84,2	81,5	83,2	84,0	84,5	86,3	
Composés oxygénés						9,6	9,5	10,4	9,0	11,6	11,0	10,1	8,5	9,8	9,4	11,9	12,0	10,7	9,0	9,2	
Monoterpènes hydrocarbonés						12,4	16,0	17,0	19,2	13,0	13,5	13,3	12,0	10,2	13,9	11,5	12,5	13,0	11,1	15,7	
Sesquiterpènes hydrocarbonés						68,4	69,1	68,0	65,8	68,0	70,5	69,5	74,1	73,3	69,7	69,4	70,1	70,4	72,6	69,8	
Composés non terpéniques hydrocarbonés						2,3	0,9	0,9	0,9	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	
Monoterpènes oxygénés						0,4	0,6	0,9	1,0	0,2	0,3	tr	tr	tr	-	0,1	tr	tr	0,1	0,3	
Sesquiterpènes oxygénés						4,8	5,3	5,7	5,8	5,8	3,5	4,8	4,0	4,6	4,6	5,0	7,2	6,6	3,8	3,9	
Diterpènes oxygénés						4,2	3,2	3,3	2,7	5,5	7,1	5,2	4,4	5,1	4,7	6,7	4,7	4,0	5,0	4,9	
Composés non terpéniques oxygénés						0,2	0,4	0,5	0,5	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (43) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *Senecio vulgaris*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *Senecio vulgaris* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Tr: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (48, 50)(König *et al.*, 2001); (43)(Adams, 2009)

Tableaux A.5: suite

No ^a	Composés	Irlitt ^b	Ira ^c	Irp ^d	RF ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																				identification ⁱ											
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20		S21	S22	S23	S24	S25						
34	acétate de néryle	1295	1295	1851	1,55	0,1	tr	0,1	-	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	2,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
35	α -ylangène	1362	1360	1760	1,59	1,5	tr	0,1	-	tr	0,1	tr	0,1	tr	0,9	1,0	0,6	0,2	1,5	0,1	0,1	1,3	tr	tr	0,2	0,2	1,0	0,2	0,5	0,8	tr					Ir, SM		
36	acétate de géranyle	1362	1361	1752	1,55	0,3	tr	0,1	-	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,2	tr	0,1	tr	0,7	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1					Ir, SM		
37	β -élémyène	1376	1372	1480	1,34	0,6	0,4	0,2	0,2	0,3	0,7	0,6	0,3	0,1	0,8	0,3	0,6	0,1	0,3	0,6	0,6	0,7	1,5	1,5	1,4	1,4	0,3	0,3	1,0	0,5	0,1					Ir, SM		
38	(E)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,34	0,4	0,2	3,2	0,7	0,9	0,1	2,3	tr	0,8	0,7	3,5	1,4	0,6	0,8	0,2	0,2	1,3	1,3	1,3	1,8	1,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,7					Ir, SM	
39	(E)- β -farnésène	1421	1424	1588	1,34	0,1	0,3	tr	0,1	0,1	tr	0,2	tr	tr	0,5	0,1	0,3	0,1	0,3	0,3	0,4	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	tr	0,1					Ir, SM		
40	α -humulène	1455	1449	1641	1,34	0,7	0,3	0,4	0,1	0,1	0,9	0,2	0,2	1,1	1,0	0,8	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	0,5	1,2	1,2	1,3	1,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2					Ir, SM		
41	ar-curcumène	1475	1471	1663	1,00	1,2	tr	1,2	0,2	0,1	tr	0,1	1,0	0,4	0,5	1,4	0,5	0,1	0,4	0,1	0,1	1,1	1,0	1,0	0,2	0,2	0,6	0,6	0,1	0,1	0,2					Ir, SM		
42	β -chamigrène	1473	1473	1772	1,00	1,2	tr	-	tr	tr	tr	0,3	-	tr	0,2	tr	tr	tr	0,5	0,1	0,1	-	0,1	0,1	tr	tr	0,2	0,2	tr	tr	0,1					Ir, SM		
43	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	3,2	9,7	3,4	4,0	4,1	5,1	4,1	5,1	2,8	2,3	1,4	4,9	3,2	1,2	7,6	9,2	2,0	1,3	1,3	2,0	0,1	1,6	1,2	3,2	3,6	4,5					Ir, SM		
44	trans- β -bergamotène	1479	1477	1710	1,00	1,9	1,1	2,4	0,5	0,3	3,9	1,3	0,6	3,1	3,1	0,5	2,3	0,7	0,6	2,3	1,6	1,3	0,9	0,9	0,5	0,5	2,2	1,6	1,2	1,1	2,1					Ir, SM		
45	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	0,2	0,4	0,9	0,2	0,1	2,5	0,5	0,2	0,5	0,2	0,3	0,8	0,6	0,1	0,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5					Ir, SM		
46	β -bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	tr	tr	0,1	0,4	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	1,2	0,1	0,3					Ir, SM		
47	δ -cadinène	1520	1521	1751	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	tr	0,2	0,1	0,4	0,1	0,6	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1					Ir, SM		
48	spathulénol	1572	1563	2090	1,34	0,2	0,2	-	-	tr	0,1	0,3	0,1	tr	0,4	0,3	0,1	tr	0,7	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,6	0,1	0,1					Ir, SM		
49	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	0,3	tr	0,2	-	-	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,6	0,6	tr	tr	tr	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	tr	tr					Ir, SM			
50	1,5-époxyvalial-4(14)-ène	1560	1575	1910	1,59	0,3	tr	-	-	tr	tr	0,4	0,1	-	0,1	0,5	-	-	tr	tr	tr	0,2	0,1	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,2	tr	0,1					Ir, SM, ref		
51	copabornéol	1595	1599	2160	1,34	0,1	0,1	-	0,1	tr	tr	tr	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,7	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr					Ir, SM			
52	époxyde d'humulène II	1595	1599	2092	1,59	0,1	tr	-	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	tr	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	1,5	0,1	0,1					Ir, SM		
53	widdrol	1602	1601	2035	1,34	0,2	0,3	-	-	tr	0,2	0,2	tr	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	0,2	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,5	0,1	0,2					Ir, SM		
54	τ -muurolol	1633	1626	2152	1,34	0,3	0,2	-	0,1	tr	0,5	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	0,2	0,2	1,3	0,2	0,1					Ir, SM		
55	α -cadinol	1643	1641	2172	1,34	0,3	tr	0,1	-	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,3	tr	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	tr	tr	0,2	0,2	0,1	tr	0,1					Ir, SM		
56	(Z)- α -santalol	1643	1645	2231	1,34	0,1	tr	-	-	tr	0,2	0,1	tr	tr	tr	tr	0,3	0,3	tr	0,1	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	0,1					Ir, SM	
57	α -bisabolol	1673	1672	2219	1,34	0,3	tr	tr	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	tr	0,2				Ir, SM	
58	eudesma-4(15),7-dièn-1- β -ol	1673	1672	2218	1,34	0,1	0,1	-	-	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr					Ir, SM	
59	cryptonérione	1673	1675	2342	1,30	0,2	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	tr	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	tr					Ir, SM		
60	mint-sulfide	1725	1720	1841	1,59	0,1	0,1	0,2	tr	tr	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	tr	tr	0,1	tr	tr	tr					Ir, SM, ref			
61	6,10,14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1829	2082	1,30	0,4	tr	-	0,1	0,1	0,3	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,2	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	1,0	0,1	tr					Ir, SM, ref		
62	géranyllinalol	2008	2010	2539	1,34	0,1	tr	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	tr	tr	tr	1,1	1,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,4	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	0,4	0,1	tr					Ir, SM		
63	1-octadécanol	2008	2010	2545	1,34	0,1	tr	0,1	0,2	0,1	tr	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,2	0,3	tr	0,5	0,1					Ir, SM			
64	(E)-phytol	2098	2100	2730	1,34	0,3	1,2	0,3	0,2	1,2	0,4	0,5	0,3	0,2	0,2	1,1	1,9	0,6	0,3	1,0	1,0	0,3	1,2	1,2	0,1	0,1	0,2	1,2	0,5	0,1	0,2					Ir, SM		
Total identifiés (%)						99,9	98,2	98,7	97,2	98,1	99,7	97,9	99,1	98,8	97,0	96,7	98,0	98,3	95,9	95,0	97,0	99,3	99,4	95,1	95,3	98,1	95,2	90,6	99,5	99,4	98,7							
Rdt (m/ms)%						-	0,54	0,51	0,54	0,50	0,50	0,54	0,54	0,54	0,50	0,54	0,60	0,50	0,62	0,54	0,60	0,50	0,54	0,50	0,50	0,54	0,54	0,50	0,54	0,50	0,50	0,54	0,50	0,50	0,54	0,50	0,50	

Tableaux A.5: suite

C ^{fg}	Parties aériennes ^h																									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	
Familles de composés																										
Composés hydrocarbonés	82,2	95,6	93,5	95,3	95,6	93,2	89,3	95,0	95,7	92,1	89,0	90,0	91,4	82,8	89,4	91,4	85,8	90,1	85,9	85,5	88,2	90,6	85,1	84,2	88,0	89,3
Composés oxygénés	17,7	2,6	5,2	1,9	2,5	6,5	8,6	4,1	3,1	4,9	7,7	8,0	6,9	13,1	5,6	5,6	13,5	9,3	9,2	9,8	9,9	4,6	5,5	15,3	11,4	9,4
Monoterpènes hydrocarbonés	63,2	72,7	72,7	78,8	78,8	68,7	70,1	78,2	75,3	72,2	68,5	71,4	76,4	65,3	65,9	66,7	66,2	71,4	67,3	69,0	72,7	75,1	71,0	68,0	72,4	76,2
Sesquiterpènes hydrocarbonés	11,2	12,8	12,0	6,2	6,3	13,7	10,1	7,6	8,9	10,3	9,9	12,2	6,2	6,2	12,9	13,8	8,9	8,2	8,2	8,2	6,3	6,9	5,1	8,2	6,8	8,9
Composés non terpéniques hydrocarbonés	7,8	10,1	8,8	10,3	10,5	10,8	9,1	9,2	11,5	9,6	10,6	6,4	8,8	11,3	10,6	10,9	10,7	10,5	10,4	8,3	9,2	8,6	9,0	8,0	8,8	4,2
Monoterpènes oxygénés	13,4	0,4	3,6	0,5	0,1	4,0	4,8	2,5	1,7	2,4	3,4	1,5	3,0	10,2	2,9	3,0	9,7	5,2	5,3	6,5	6,6	2,3	2,2	7,6	9,0	7,5
Sesquiterpène oxygénés	2,5	0,9	0,4	0,7	0,6	1,5	2,3	1,1	0,8	1,8	1,9	2,9	2,0	1,8	1,5	1,3	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	1,7	1,7	5,4	0,7	1,2
Diterpènes oxygénés	0,4	1,2	0,5	0,4	1,5	0,5	0,7	0,3	0,2	0,2	2,2	3,4	1,1	0,4	1,1	1,1	0,7	1,2	1,2	0,2	0,2	0,2	1,2	0,9	0,2	0,2
Composés non terpéniques oxygénés	1,4	0,1	0,7	0,3	0,3	0,5	0,8	0,2	0,4	0,5	0,2	0,2	0,8	0,7	0,1	0,2	0,6	0,5	0,3	0,7	0,7	0,4	0,4	1,4	1,5	0,5

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (48, 60) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *S. lividus*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *lividus* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (61)(König *et al.*, 2001); (48, 60)(Adams, 2009)

Annexe 9

Tableau A.7 : Compositions chimiques des huiles essentielles de *S. transiens* de Corse

No ^a	Composés	Ria ^b	Ria ^c	Rip ^d	Rf ^e	Sta ^{fg}	Stb	Stc	Std	Parties aériennes ^h											identification ⁱ		
										S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11		S12	S13
1	octène	788	770	805	1,00	0,1	0,1	tr	0,1	-	0,1	tr	-	-	-	-	0,1	-	-	0,1	Ir,SM		
2	nonène	837	842	932	1,00	1,6	2,9	0,2	7,9	-	2,1	1,6	0,4	0,1	-	1,2	3,3	2,5	6,2	1,1	0,8	6,6	Ir,SM
3	α -thujène	932	924	1023	1,01	0,1	tr	0,1	-	0,1	0,1	tr	-	-	-	-	0,2	0,1	-	-	-	-	Ir,SM
4	α -pinène	936	931	1057	1,01	0,7	9,5	1,4	13,9	1,2	2,6	1,8	0,5	0,1	-	1,6	3,3	5,2	11,3	6,7	4,9	13,9	Ir,SM
5	sabinène	973	967	1120	1,01	1,7	0,1	0,1	0,3	2,2	3,4	2,3	0,3	0,4	-	0,1	0,4	0,8	1,2	1,1	0,8	0,3	Ir,SM
6	β -pinène	978	973	1110	1,01	1,5	0,1	0,1	0,1	4,2	2,8	1,9	0,4	0,3	-	-	0,3	3,1	2,5	0,5	0,3	0,1	Ir,SM
7	myrcène	987	982	1159	1,01	0,2	8,7	0,3	14,3	0,3	0,4	0,2	tr	0,1	-	0,2	0,2	-	22,8	2,9	0,4	12,3	Ir,SM
8	α -phellandrene	1006	1000	1164	1,01	1,2	2,1	1,2	0,5	0,7	5	1,1	0,3	0,4	-	4,4	0,7	0,7	2,3	1,5	3,2	0,5	Ir,SM
9	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	1,01	3,7	7,1	5,6	1,8	10,2	12,3	10,1	0,7	1,5	-	3,4	7,3	12,3	3,4	8,3	9,9	2,8	Ir,SM
10	limonène	1025	1021	1199	1,01	7,7	0,5	1,2	0,7	10,5	12,3	7,6	2,3	2,7	0,2	1	11,3	12,3	2,6	3,7	1,8	1,5	Ir,SM
11	β -phellandrene	1023	1024	1208	1,01	0,5	0,2	0,1	0,8	1,9	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	tr	2	tr	0,1	-	0,2	0,8	Ir,SM
12	(<i>Z</i>)- β -ocimène	1028	1030	1235	1,01	3,4	0,7	0,1	0,7	3,2	6,8	3,5	2,8	1,6	0,2	1	0,3	0,1	3,2	-	-	0,7	Ir,SM
13	(<i>E</i>)- β -ocimène	1041	1038	1247	1,01	1,2	0,2	0,3	0,3	1,3	2,4	1,2	0,9	0,7	0,2	0,4	0,5	0,1	1,8	-	-	0,3	Ir,SM
14	γ -terpinène	1051	1051	1248	1,01	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,2	0,5	-	-	-	Ir,SM
15	terpinolène	1082	1083	1279	1,01	0,1	tr	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1	-	tr	-	1,6	2,2	1,8	1,1	-	-	0,3	Ir,SM
16	linalol	1086	1084	1551	1,34	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	-	tr	-	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	Ir,SM
17	allo-ocimène	1126	1124	1375	1,01	tr	-	-	-	0,3	0,2	tr	0,2	0,1	-	-	-	tr	0,1	-	-	-	Ir,SM
18	cryptone	1160	1156	1671	1,34	tr	-	-	-	0,1	tr	0,3	0,2	0,2	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	Ir,SM
19	<i>p</i> -cymèn-8-ol	1164	1162	1833	1,34	0,3	0,1	0,1	-	0,3	tr	0,2	-	0,1	-	-	-	-	0,1	-	-	-	Ir,SM
20	terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	1,34	0,1	0,1	tr	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,5	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	Ir,SM
21	<i>trans-p</i> -mentha-1,(7),8-diène-2-ol	1176	1171	1784	1,34	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
22	α -terpinéol	1176	1173	1700	1,34	0,1	0,2	-	0,2	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	0,3	0,2	-	-	-	0,6	Ir,SM
23	décanal	1180	1185	1502	1,40	0,1	0,2	tr	0,6	tr	tr	tr	tr	0,2	0,1	0,2	0,2	tr	tr	-	0,2	0,3	Ir,SM
24	oxyde de thymyle et de méthyle	1215	1218	1586	1,24	0,3	-	-	0,3	tr	0,1	0,2	-	0,1	-	-	-	tr	tr	0,3	-	0,4	Ir,SM
25	<i>trans-p</i> -menth-2-ène-1,6-diol	1284	1287	2183	1,34	tr	0,2	tr	0,4	0,1	tr	0,4	-	tr	-	-	-	tr	tr	-	-	0,4	Ir,SM
26	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	tr	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	0,4	Ir,SM
27	β -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	tr	0,1	tr	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	Ir,SM
28	α -isocymène	1389	1385	1541	1,00	0,1	0,1	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
29	β -élemène	1389	1387	1589	1,00	0,2	0,1	tr	0,4	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	1	0,6	-	0,3	0,3	0,7	0,8	0,5	Ir,SM
30	2,5-diméthoxycymène	1400	1407	1852	1,24	-	-	-	0,5	-	-	-	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,3	Ir,SM
31	italicène	1408	1408	1540	1,00	0,2	0,8	0,1	-	0,2	0,1	0,1	0,1	tr	0,7	0,1	0,2	0,1	0,1	-	-	-	Ir,SM
32	(<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	0,2	-	-	0,3	4,3	2,2	3,1	3,3	3,8	3,2	3,5	0,9	2,1	3,2	0,2	0,2	0,8	Ir,SM
33	<i>trans</i> - α -bergamotène	1434	1432	1581	1,00	3,0	0,5	0,3	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
34	α -humulène	1455	1449	1641	1,00	-	0,1	-	-	1,6	0,3	0,4	0,3	0,6	0,5	2,6	10,5	3,6	1,2	0,7	0,3	0,4	Ir,SM
35	β -Ionone	1468	1467	1936	1,30	0,4	0,3	0,3	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	Ir,SM
36	γ -curcumène	1473	1469	1774	1,00	-	1,1	2,1	7,4	0,2	0,1	0,5	14	8,5	14,9	5,2	5,3	0,3	4,2	2,2	2,4	9,5	Ir,SM
37	<i>ar</i> -curcumène	1475	1471	1663	1,00	-	1,8	0,3	0,1	7,5	4,7	5,5	0,6	0,8	2,3	0,2	0,8	8,3	5,3	0,2	0,2	2,5	Ir,SM
38	γ -gurjunène	1472	1472	1659	1,00	-	1,7	1,6	3,1	0,1	0,1	0,5	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,1	0,7	-	0,5	Ir,SM
39	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	-	2,6	0,7	0,5	-	-	-	-	-	-	5,2	2,4	-	-	3,7	4,2	3,9	Ir,SM
40	β -sélinène	1477	1483	1809	1,00	6,8	0,5	2,1	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
41	zingibérène	1489	1491	1719	1,00	0,2	0,4	0,7	-	1,8	1,2	1,1	4,2	2	4,8	0,2	0,2	tr	0,4	2,4	0,3	0,5	Ir,SM
42	valencène	1494	1492	1717	1,00	1,9	0,4	0,1	0,5	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	0,6	0,3	0,7	Ir,SM
43	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	0,1	0,3	0,1	0,7	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	-	-	-	-	-	Ir,SM
44	β -bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	-	-	-	-	0,3	Ir,SM
45	β -sesquiphellandrene	1516	1515	1765	1,00	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	Ir,SM

Tableau A.7 : suite

No ^a Composés	Ria ^b	Ria ^c	Rip ^d	Ri ^e	Parties aériennes ^h																identification ⁱ	
					S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29		S30
1 octène	788	770	805	1,00	0,1	-	0,2	0,1	-	0,2	0,1	0,1	0,6	0,2	0,2	0,2	-	0,1	-	-	-	Ir,SM
2 nonène	837	842	932	1,00	0,7	0,5	4,2	1,7	6,9	6,2	5,3	4,3	3,8	4,2	8,3	7,5	0,5	1,1	3,3	2,4	6,6	Ir,SM
3 α -thujène	932	924	1023	1,01	0,2	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	-	-	-	0,2	0,2	Ir,SM
4 α -pinène	936	931	1057	1,01	6,3	6,3	9,4	3,9	13,4	16,3	15,2	12,3	7,4	9,4	16,3	16,3	4,3	5,3	2,3	4,3	13,9	Ir,SM
5 sabinène	973	967	1120	1,01	2,3	0,8	0,2	0,2	0,4	0,5	0,6	0,5	0,1	0,2	0,5	0,5	0,8	0,8	3,4	0,8	0,8	Ir,SM
6 β -pinène	978	973	1110	1,01	1,4	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	1,9	1,3	1,3	Ir,SM
7 myrcène	987	982	1159	1,01	5,6	3,4	9,4	2,4	29,1	28,1	29,5	27,6	9,2	9,4	26,3	20,3	3,4	4,3	5,4	-	12,3	Ir,SM
8 α -phellandrene	1006	1000	1164	1,01	1,1	6,9	5,7	3,1	3,4	0,1	0,3	0,2	5,4	5,7	0,1	0,1	6,9	7,2	0,7	0,7	0,7	Ir,SM
9 <i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	1,01	6,6	7,4	7,4	5,3	1,8	1,9	1,6	1,7	6,9	7,4	4,2	4,3	7,4	7,4	7,3	14,3	4,8	Ir,SM
10 limonène	1025	1021	1199	1,01	6,2	8,6	0,2	0,7	1,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,2	0,8	0,8	8,6	5,2	9,3	12,3	1,5	Ir,SM
11 β -phellandrène	1023	1024	1208	1,01	0,9	0,3	0,5	0,2	2,5	0,8	0,8	0,7	0,5	0,5	0,8	0,8	0,3	0,3	3,1	tr	tr	Ir,SM
12 (<i>Z</i>)- β -ocimène	1028	1030	1235	1,01	tr	0,1	0,9	2	0,2	0,7	0,6	0,5	0,9	0,9	0,7	0,7	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	Ir,SM
13 (<i>E</i>)- β -ocimène	1041	1038	1247	1,01	0,1	-	0,3	1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	-	-	0,5	0,1	0,1	Ir,SM
14 γ -terpinène	1051	1051	1248	1,01	0,2	0,1	-	0,1	0,1	tr	tr	tr	-	-	tr	tr	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir,SM
15 terpinolène	1082	1083	1279	1,01	0,1	0,1	0,4	tr	5,7	-	-	-	0,4	0,4	-	-	0,1	0,1	0,2	1,8	1,8	Ir,SM
16 linalol	1086	1084	1551	1,34	0,1	-	-	0,1	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	Ir,SM
17 <i>allo</i> -ocimène	1126	1124	1375	1,01	0,1	0,1	-	0,1	tr	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	tr	tr	Ir,SM
18 cryptone	1160	1156	1671	1,34	-	0,2	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,1	-	-	Ir,SM
19 <i>p</i> -cymèn-8-ol	1164	1162	1833	1,34	-	-	tr	0,1	-	-	-	-	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
20 terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	1,34	0,2	0,1	-	-	0,2	tr	tr	tr	-	-	tr	tr	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	Ir,SM
21 <i>trans-p</i> -mentha-1,(7),8-diène-2-ol	1176	1171	1784	1,34	-	-	0,1	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
22 α -terpinéol	1176	1173	1700	1,34	0,2	-	tr	0,1	0,3	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	-	-	0,3	0,2	0,2	Ir,SM
23 décane	1180	1185	1502	1,40	0,1	tr	tr	0,1	0,4	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr	Ir,SM
24 oxyde de thymyle et de méthyle	1215	1218	1586	1,24	-	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	Ir,SM
25 <i>trans-p</i> -menth-2-ène-1,6-diol	1284	1287	2183	1,34	0,1	-	-	-	0,1	tr	-	-	-	-	tr	tr	-	-	-	tr	tr	Ir,SM
26 7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	Ir,SM
27 β -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
28 α -isocymène	1389	1385	1541	1,00	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
29 β -élémente	1389	1387	1589	1,00	0,3	0,5	1,1	0,5	0,7	0,2	0,1	0,1	1,1	1,1	0,2	0,2	0,5	0,5	-	0,3	0,3	Ir,SM
30 2,5-diméthoxycymène	1400	1407	1852	1,24	tr	0,2	-	tr	0,2	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	Ir,SM
31 italicène	1408	1408	1540	1,00	tr	0,2	0,4	0,1	-	-	-	-	0,4	0,4	-	-	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	Ir,SM
32 (<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	1,4	0,2	0,5	3,4	2	1,2	0,7	1,9	0,5	0,5	1,2	1,2	1,2	0,2	0,9	2,1	0,8	Ir,SM
33 <i>trans</i> - α -bergamotène	1434	1432	1581	1,00	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
34 α -humulène	1455	1449	1641	1,00	0,4	0,3	0,2	0,3	2	0,7	0,3	0,6	0,2	0,2	0,7	0,7	0,3	0,3	1,2	3,6	3,6	Ir,SM
35 β -ionone	1468	1467	1936	1,30	0,1	0,2	tr	-	-	-	-	-	tr	tr	-	-	0,2	0,2	-	-	-	Ir,SM
36 γ -curcumène	1473	1469	1774	1,00	2,4	4,4	3	8,7	3,7	4,5	2,5	4,9	3	3	4,5	4,5	4,5	4,6	3,3	0,3	9,5	Ir,SM
37 <i>ar</i> -curcumène	1475	1471	1663	1,00	1,3	3,2	0,4	0,4	0,6	0,4	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	3,2	3,2	0,8	8,3	3,3	Ir,SM
38 γ -gurjunène	1472	1472	1659	1,00	0,1	0,2	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir,SM
39 germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	1,5	1,7	2,1	-	7,3	3	1,5	2,8	2,8	2,1	3	3	1,7	1,7	1,6	-	-	Ir,SM
40 β -sélinène	1477	1483	1809	1,00	-	-	0,3	0,5	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM
41 zingibérène	1489	1491	1719	1,00	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	tr	tr	Ir,SM
42 valencène	1494	1492	1717	1,00	0,1	0,2	0,4	tr	-	0,2	0,1	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	-	-	Ir,SM
43 bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	-	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	Ir,SM
44 β -bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,2	0,2	-	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	-	-	Ir,SM
45 β -sesquiphellandrène	1516	1515	1765	1,00	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir,SM

Tableau A.7 : suite

No ^a Composés	Ria ^b	Ria ^c	Rip ^d	Rr ^e	Parties aériennes ^h																identification ⁱ			
					S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29		S30		
46 δ -cadinène	1520	1521	1751	1,00	-	-	0,3	0,1	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM	
47 kessane	1533	1523	1755	1,59	0,4	0,2	-	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	-	-	-	Ir,SM	
48 α -élémol	1531	1524	2061	1,34	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	0,1	-	0,1	Ir,SM	
49 oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	0,5	0,8	0,6	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,6	0,1	0,1	0,8	0,8	0,1	0,4	0,4	0,4	Ir,SM	
50 guaïol	1592	1597	1913	1,34	0,6	0,9	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	0,9	0,9	0,5	0,2	0,2	0,2	Ir,SM	
51 zingibérénol	1593	1598	2090	1,34	0,6	-	0,3	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM	
52 copabornéol	1595	1599	2160	1,34	0,3	0,3	0,8	0,3	0,1	-	-	-	0,8	0,8	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	Ir,SM	
53 zingibérène-2-ol	1613	1616	2190	1,34	-	-	1,1	-	-	-	-	-	1,1	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM	
54 7-épi- γ -eudèsmol	1616	1617	2095	1,34	0,6	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	Ir,SM	
55 γ -eudèsmol	1618	1618	2197	1,34	0,6	0,1	0,4	0,2	0,2	-	-	-	0,4	0,4	-	-	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	Ir,SM	
56 α -acorénol	1616	1622	2123	1,34	0,1	0,5	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	0,2	0,2	0,2	Ir,SM	
57 hinésol	1632	1630	2201	1,34	0,2	0,3	0,3	-	0,1	-	-	-	0,3	0,3	-	-	0,3	0,3	-	0,6	0,6	0,6	Ir,SM	
58 τ -cadinol	1633	1636	2169	1,34	0,5	0,2	0,3	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	Ir,SM	
59 β -eudèsmol	1641	1640	2235	1,34	0,3	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	Ir,SM	
60 7-épi- α -eudèsmol	1653	1651	2221	1,34	0,5	-	-	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir,SM	
61 α -eudèsmol	1653	1653	2220	1,34	0,1	0,2	0,1	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	Ir,SM	
62 α -sélin-11-én-4-ol	1658	1659	2231	1,34	0,5	0,3	0,3	0,8	-	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	-	-	-	-	Ir,SM	
63 (Z)- β -santalol	1701	1695	2226	1,34	-	0,2	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	0,4	0,4	0,4	Ir,SM	
64 3-(isopent-2-ényle)-4-méthoxyacétophénone	-	1781	2508	1,30	-	-	26,7	56	0,1	1,5	2,3	1,7	14,3	16,7	1,5	1,5	-	-	42,6	36,1	1,3	1,3	Ir,SM,RMN	
65 8-acétoxybisabolène-1,9-diol	-	1850	2365	1,34	15,5	11,53	6,8	-	-	-	-	-	17,9	16,8	-	-	7,5	9,3	-	-	-	-	Ir,SM,RMN, 2D	
66 euparine	1858	1858	2740	1,55	18,8	18,2	0,5	tr	16,4	28,6	32,2	33,1	7,4	0,5	22,3	33,2	6,2	6,2	3,5	0,5	29,8	29,8	Ir,SM	
67 8-acétoxy-1,9-oxobisabolène	-	1862	2412	1,34	14,3	12,48	3	-	-	-	-	-	7,6	6,3	-	-	18,5	15,3	-	-	-	-	Ir,SM,RMN, 2D	
68 acide hexadécanoïque	1951	1951	2870	1,55	0,4	1,9	tr	0,1	0,5	0,3	0,3	0,3	tr	tr	0,3	0,3	14,9	12,9	1,3	-	-	-	Ir,SM, ref	
69 géranyllinalol	2008	2010	2539	1,34	0,1	0,2	-	-	0,1	0,1	tr	0,1	-	-	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir,SM	
70 (E)-phytol	2098	2100	2730	1,34	0,3	0,8	0,1	0,3	tr	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,8	0,8	0,4	-	-	-	Ir,SM	
Total identifiés (%)					96	96,41	89,6	95	102,6	97,9	96,5	96,2	97,7	92,9	94,2	98,4	98,5	93,7	97,4	93,5	96,7	96,7		
Rdt (m/ms)%					0,08	0,17	0,16	0,17	0,08	0,08	0,17	0,17	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	
Familles de Composés																								
Composés hydrocarbonés					40,0	46,7	48,2	36,1	83,2	66,6	60,9	60,0	46,1	48,2	69,2	62,5	45,8	44,4	47,3	53,5	62,2	62,2		
Composés oxygénés					56,1	49,8	41,4	59,0	19,4	31,3	35,6	36,2	51,6	44,7	25,0	35,9	52,8	49,4	50,1	40,0	34,5	34,5		
Monoterpènes hydrogénés					31,1	34,4	34,5	19,1	58,4	49,6	49,9	44,5	31,7	34,5	50,1	44,2	32,4	31,2	34,6	36,1	37,7	37,7		
Sesquiterpènes hydrogénés					8,1	11,8	9,3	15,2	17,9	10,6	5,6	11,1	10,0	9,3	10,6	10,6	12,9	12,0	9,4	15,0	17,9	17,9		
Composés non terpéniques hydrocarbonés					0,8	0,5	4,4	1,8	6,9	6,4	5,4	4,4	4,4	4,4	8,5	7,7	0,5	1,2	3,3	2,4	6,6	6,6		
Monoterpènes oxygénés					0,7	0,5	0,1	0,3	0,6	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	1,0	0,4	0,4	0,4		
Sesquiterpènes oxygénés					35,6	28,1	14,0	2,1	1,3	0,5	0,5	0,5	29,7	27,3	0,5	0,5	30,1	28,7	1,0	2,9	2,9	2,9		
Diterpènes oxygénés					0,4	1,0	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1	0,3	0,3	1,0	1,0	0,5	0,1	0,1	0,1		
Composés non terpéniques oxygénés					19,3	20,1	27,2	56,2	17,4	30,4	34,9	35,2	21,7	17,2	24,1	35,0	21,1	19,1	47,6	36,6	31,1	31,1		

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après König *et al.* (2001)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Sta-d: Huiles essentielles collectives de *S. transiens*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *S. transiens* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (68)(König *et al.*, 2001)

Annexe 10

Tableau A.8 : Composition chimique des huiles essentielles de parties aériennes de *S. cineraria*

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																identification ⁱ				
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16		S17	S18	S19	S20
1	octène	788	770	805	1,00	0,1	0,1	0,8	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,5	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	0,2	0,8	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
2	nonène	837	842	932	1,00	8,3	0,3	8,5	4,5	8,7	6,9	6,6	0,3	6,5	2,0	4,1	6,3	4,2	7,9	10,5	3,4	12,7	9,8	5,3	4,6	5,6	Ir, SM
3	α -pinène	936	931	1057	1,01	6,4	1,5	19,3	6,3	10,7	17,2	13,9	1,4	14,5	4,0	3,5	4,9	2,5	16,6	11,6	3,8	11,6	19,4	7,1	6,3	7,1	Ir, SM
4	camphène	950	943	1071	1,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2	0,6	0,6	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
5	β -pinène	978	973	1110	1,01	0,1	0,1	0,2	0,41	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
6	myrcène	987	982	1159	1,01	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3	0,6	0,7	tr	0,7	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	Ir, SM
7	décène	993	987	1032	1,00	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
8	α -phellandrene	1006	1000	1164	1,01	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
9	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	1,01	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
10	limonène	1025	1021	1199	1,01	1,3	1,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	-	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
11	(<i>Z</i>)- β -ocimène	1028	1030	1235	1,01	0,1	0,1	0,9	0,1	0,1	0,7	0,1	0,4	0,4	0,4	tr	0,1	0,7	0,4	0,2	0,7	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
12	(<i>E</i>)- β -ocimène	1041	1038	1247	1,01	12,7	2,7	19,6	10,6	14,3	17,1	16,5	6,0	12,2	5,4	6,4	3,6	5,9	19,5	15,4	11,4	5,4	3,4	2,7	2,5	2,7	Ir, SM
13	acétophénone	1044	1042	1607	1,30	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,6	0,2	0,4	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
14	nonanal	1076	1081	1377	1,40	0,3	0,9	0,5	1,0	0,3	0,5	0,9	0,7	0,3	0,9	2,6	1,1	1,9	0,3	0,7	0,9	0,4	0,3	1,0	1,0	1,0	Ir, SM
15	α -campholène	1105	1105	1481	1,40	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
16	undécène	1086	1088	1141	1,00	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
17	albène	1154	1151	1302	1,01	3,2	3,2	1,1	13,1	3,3	2,8	1,1	2,3	2,3	14,9	0,7	0,4	0,2	0,4	1,1	0,2	5,1	5,2	12,8	12,8	13,8	Ir, SM
18	butanoate d'héxyle	1176	1177	1402	1,55	0,1	0,5	0,2	0,8	0,5	0,2	0,6	1,3	0,5	1,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,8	0,8	0,3	0,4	0,8	0,8	0,8	Ir, SM
19	décanal	1180	1185	1502	1,40	0,1	0,2	0,1	0,3	0,4	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4	0,5	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,3	0,9	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
20	dodécène	1193	1201	1252	1,00	0,1	tr	0,1	0,2	0,8	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
21	oxyde de thymyle et de méthyle	1215	1218	1586	1,24	0,1	0,1	0,1	0,2	0,8	0,2	0,2	-	0,1	1,0	0,3	tr	0,3	0,2	1,2	0,4	1,2	0,4	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
22	<i>cis</i> -2-méthylbutyrate de hex-3-ényle	1220	1220	1458	1,55	0,1	0,1	0,1	0,2	0,6	0,4	0,2	0,8	0,4	0,1	0,7	tr	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	0,6	0,6	Ir, SM
23	2-méthylbutanoate d'héxyle	1220	1222	1415	1,55	0,1	1,2	0,2	0,6	tr	0,4	0,3	0,7	0,6	0,8	0,6	0,2	0,3	0,2	tr	0,3	0,1	0,1	0,6	0,6	0,6	Ir, SM
24	isovalérate d'héxyle	1228	1228	1445	1,55	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,9	0,2	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
25	hexanoate de 3-méthylbutyle	1235	1233	1458	1,55	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
26	hexanoate de 2-méthylbutyle	1235	1238	1461	1,55	0,1	-	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	-	0,2	0,3	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
27	(<i>E</i>)-2-décénal	1240	1238	1660	1,40	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	-	-	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
28	hexanoate de pentyle	1272	1272	1493	1,55	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,4	0,4	1,3	0,2	3,0	0,1	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
29	hexanoate d'isopentyle	1275	1274	1515	1,55	0,1	0,2	0,5	0,5	0,3	0,2	0,8	1,6	0,2	0,4	0,3	0,5	0,1	tr	0,2	0,2	0,8	0,2	1,2	1,2	1,2	Ir, SM
30	undécan-2-one	1273	1275	1592	1,34	0,1	0,5	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	tr	0,1	0,1	-	0,3	0,4	0,4	-	-	-	Ir, SM
31	valérate d'héxyle	1272	1276	1584	1,55	0,1	0,1	0,4	1,2	0,1	0,3	0,5	-	0,2	-	0,5	0,3	0,1	tr	0,8	0,1	0,1	0,1	0,9	0,1	1,1	Ir, SM
32	hexyl oxirane	1275	1279	1594	1,55	0,1	0,1	tr	-	0,1	0,3	0,1	-	0,2	-	0,5	0,3	0,1	tr	tr	0,1	0,4	0,1	-	-	-	Ir, SM
33	undécanal	1290	1288	1603	1,55	0,2	1,1	0,3	0,9	0,7	0,3	0,9	1,6	0,2	0,9	3,3	0,7	1,2	0,5	0,4	0,2	0,4	0,6	0,1	0,9	1,9	Ir, SM

Tableau A.8 : suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																identification ⁱ					
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16		S17	S18	S19	S20	
34	<i>cis</i> -tiglate de hex-3-ényle	1305	1306	1642	1,55	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,3	tr	0,1	0,3	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	Ir, SM
35	7- α -silphiperfol-5-ène	1329	1324	1435	1,00	0,1	0,3	0,3	0,2	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	1,0	0,5	0,3	0,9	0,1	0,3	tr	tr	tr	tr	Ir, SM
36	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	0,1	1,1	0,5	0,1	2,4	1,8	0,3	0,7	0,2	0,1	0,1	1,1	1,2	1,3	0,4	1,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
37	acétate de néryle	1342	1348	1724	1,55	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	tr	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
38	α -cubébène	1355	1350	1455	1,00	0,1	0,1	tr	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,7	0,2	tr	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
39	silphin-1-ène	1350	1355	1476	1,00	0,1	0,2	-	0,1	0,5	0,1	0,1	-	-	0,3	0,1	-	-	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
40	silphiperfol-4,7(14)-diène	1358	1357	1644	1,00	0,1	0,3	0,2	0,2	0,5	0,5	0,1	tr	1,2	0,6	1,3	0,1	0,3	0,5	1,5	0,8	1,5	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
41	(<i>E</i>)- β -damascénone	1363	1360	1791	1,30	0,1	0,4	0,2	0,2	0,9	0,1	0,5	0,2	0,5	0,9	0,1	0,1	-	0,1	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
42	hexanoate de hex-2-ényle	1363	1363	1687	1,55	0,1	1,2	0,4	0,5	0,8	0,5	0,2	2,4	0,2	-	-	0,3	0,3	0,1	-	0,1	0,2	0,1	1,1	1,1	1,1	1,1	Ir, SM
43	hexanoate de hex-3-ényle	1364	1366	1681	1,55	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	tr	0,2	1,0	-	0,1	0,8	0,1	-	0,1	0,2	-	1,1	1,1	1,1	1,1	Ir, SM
44	hexanoate d'héxyle	1363	1371	1598	1,55	14,3	12,6	4,9	12,2	5,1	6,3	6,9	12,5	4,3	12,1	12,3	12,3	13,1	4,7	10,2	6,7	18,2	17,1	12,3	12,3	12,3	12,3	Ir, SM
45	méthyl eugénol	1370	1373	2009	1,24	0,1	0,7	0,1	0,1	1	0,1	0,3	0,5	0,9	0,2	0,8	0,1	0,7	0,7	1,4	0,3	1,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	Ir, SM
46	modéphène	1383	1376	1524	1,00	0,1	1,0	1,2	0,2	0,1	0,3	0,4	1,9	0,3	0,2	0,1	4,8	0,1	0,2	0,9	0,6	1,1	1,0	tr	tr	tr	tr	Ir, SM
47	β -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,7	0,2	0,1	0,1	0,9	1,0	0,8	0,2	1,2	Ir, SM	
48	butyrate d'octyle	1372	1383	1618	1,55	0,1	0,1	-	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	Ir, SM	
49	α -isocomène	1389	1385	1541	1,00	0,1	0,7	0,2	0,2	0,3	0,3	1,1	1,8	0,3	0,5	0,5	3,1	0,5	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	Ir, SM
50	β -élemène	1389	1387	1589	1,00	0,1	0,4	0,2	0,5	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	-	0,1	0,6	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	Ir, SM
51	dodécanal	1389	1389	1712	1,40	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,3	1,1	1,0	0,2	-	0,2	0,5	0,1	0,1	-	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
52	7,8-déhydro- α -ionone	1393	1394	1820	1,30	0,1	0,4	-	0,1	0,2	tr	0,5	0,1	0,3	0,3	0,9	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
53	acétate de décyle	1401	1404	1535	1,55	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,3	0,4	0,7	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	Ir, SM
54	β -isocomène	1411	1408	1571	1,00	0,8	0,8	0,2	0,9	0,1	0,3	0,1	1,1	0,3	0,4	0,3	1,7	0,2	0,4	0,1	0,2	0,5	0,5	0,9	0,9	0,9	0,9	Ir, SM
55	α -cédrene	1409	1409	1571	1,00	0,1	0,1	0,2	0,1	tr	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
56	butyrate de phényléthyle	1418	1409	1563	1,55	tr	0,1	0,2	0,4	0	0,1	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	tr	0,3	-	-	0,4	0,4	0,4	0,4	Ir, SM
57	(<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	3,7	3,6	0,7	2,2	2,3	1,3	1,2	3,4	0,9	2,2	1,0	3,1	1,4	1,2	1,2	1,5	1,2	1,1	2,2	2,2	2,2	2,2	Ir, SM
58	α -santalène	1421	1417	1562	1,00	0,1	-	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	tr	0,4	0,7	0,3	0,9	0,1	0,1	0,8	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
59	β -copaène	1430	1425	1592	1,00	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,8	0,2	0,2	0,3	0,3	0,8	0,1	0,1	0,2	0,1	tr	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
60	géranyle acétone	1430	1428	1851	1,30	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	-	0,1	-	0,2	0,4	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
61	<i>trans</i> - α -bergamotène	1434	1432	1581	1,00	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	-	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
62	α -himachalène	1450	1444	1638	1,00	0,1	0,8	0,4	0,3	0,8	0,5	1,2	tr	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1	0,5	0,1	0,4	2,6	2,6	2,6	2,6	Ir, SM
63	α -humulène	1455	1449	1641	1,00	2,4	2,3	0,4	2,6	0,7	0,7	2,0	1,4	0,7	1,0	0,5	2,9	1,5	0,6	0,7	1,5	0,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	Ir, SM
64	déhydroaromadendrane	1457	1460	1637	1,00	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	1,5	0,4	0,1	0,1	0,7	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
65	isovalérate de 2-phényléthyle	1465	1464	1983	1,55	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,6	0,6	0,1	0,4	0,4	0,4	0,2	0,6	0,6	0,6	0,6	Ir, SM
66	4,5-diépi-aristolochène	1467	1466	1665	1,00	0,6	0,7	0,2	0,3	0,6	0,4	0,6	0,4	0,3	0,4	1,2	0,5	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM

Tableau A.8 : suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																				identification ⁱ
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	
67	2,6,10-triméthylododécane	1472	1472	1653	1,00	0,9	0,9	0,1	0,6	0,3	0,4	0,4	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	tr	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
68	<i>γ</i> -muurolène	1474	1475	1681	1,00	0,6	0,6	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1,1	0,1	0,5	1,7	0,1	0,1	0,4	0,3	0,5	0,8	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
69	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	11,2	10,2	8,5	1,6	1,6	8,3	6,9	7,9	10,0	1,9	6,3	6,1	6,7	8,4	8,6	6,7	3,2	4,2	1,5	1,5	1,5	Ir, SM
70	<i>β</i> -sélinène	1477	1483	1809	1,00	0,1	0,8	0,2	0,3	0,7	0,2	0,6	0,2	tr	0,1	0,5	0,3	2,0	0,7	0,1	2,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
71	tridécan-2-one	1486	1485	1712	1,30	0,1	0,1	0,2	0,4	0,6	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	1,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,5	0,5	0,5	Ir, SM
72	lédène	1494	1492	1695	1,00	0,1	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,4	0,3	0,2	-	0,8	0,1	0,3	0,1	1,1	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	Ir, SM
73	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	1,3	1,2	0,6	0,5	0,5	0,4	2,1	0,3	0,7	0,3	1,2	0,4	0,1	0,6	0,4	1,5	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	Ir, SM
74	<i>α</i> -muurolène	1496	1497	1720	1,00	0,1	0,8	0,3	0,6	0,2	0,4	0,1	0,4	0,7	0,2	0,5	0,9	1,6	0,3	0,1	0,7	0,6	0,5	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
75	<i>β</i> -bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,1	0,3	0,2	0,9	0,5	0,5	1,1	1,6	1,4	0,2	0,5	0,7	1,1	3,6	0,6	0,8	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	Ir, SM
76	<i>γ</i> -cadinène	1507	1507	1755	1,00	0,1	0,4	0,5	0,7	0,1	0,1	0,4	1,2	0,5	0,4	0,5	0,9	0,3	0,1	0,6	0,5	0,6	0,9	0,8	0,8	0,8	Ir, SM
77	<i>trans/cis</i> -calaménène	1517	1516	1820	1,00	0,2	3,2	0,2	0,9	1,6	0,6	0,7	1,6	0,3	0,8	4,2	0,9	2,3	1,1	0,8	2,3	0,8	1,2	0,8	0,8	0,8	Ir, SM
78	silphiperfol-7- <i>β</i> -ol	1519	1517	1837	1,34	0,1	1,5	2,2	0,6	0,9	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,8	0,8	0,8	Ir, SM
79	hexanoate de benzyle	1518	1518	1847	1,55	0,1	tr	-	1,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,6	0,1	0,1	0,3	0,1	tr	0,8	0,8	0,8	Ir, SM
80	<i>δ</i> -cadinène	1520	1521	1751	1,00	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,7	0,3	0,1	0,7	0,7	0,1	0,3	0,3	0,3	Ir, SM
81	pentadécène	1523	1523	1614	1,00	0,1	tr	0,2	0,2	0,4	0,1	0,1	tr	0,5	0,3	0,4	0,2	0,3	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
82	<i>α</i> -calacorène	1527	1526	1896	1,00	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,8	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,7	0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
83	<i>α</i> -cadinène	1527	1536	1742	1,00	0,1	0,3	0,1	0,4	0,3	0,3	0,1	0,6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,4	0,4	Ir, SM
84	<i>cis</i> -benzoate de hex-3-èneyle	1538	1540	2059	1,55	0,1	0,6	0,2	0,1	0,3	0,3	0,7	0,8	0,5	0,2	0,7	0,9	0,6	0,1	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	Ir, SM
85	benzoate d'héxyle	1553	1553	2040	1,55	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,7	1,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	Ir, SM
86	(<i>E</i>)-nérolidol	1558	1554	2034	1,34	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,3	0,5	0,3	0,1	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	Ir, SM
87	spathuléol	1572	1563	2090	1,34	1,3	1,2	0,1	0,7	0,7	0,6	0,8	0,6	0,8	0,9	1,3	1,2	1,1	0,2	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	Ir, SM
88	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	2,4	2,6	0,4	1,2	1,0	1,4	1,2	2,9	1,0	0,7	1,8	0,5	0,7	0,7	1,7	1,1	1,7	0,5	1,2	1,2	1,2	Ir, SM
89	1,5-époxyalvial-4(14)-ène	1560	1575	1910	1,59	0,2	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,7	1,2	0,6	0,7	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	Ir, SM, ref
90	viridiflorol	1582	1585	1907	1,34	0,1	0,4	0,1	1,3	0,4	0,1	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3	1,0	0,5	0,3	0,1	3,7	0,4	0,5	0,7	0,7	0,7	Ir, SM
91	oplopénone-B	1590	1586	2190	1,30	0,1	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4	0,5	0,6	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,5	0,5	0,5	Ir, SM
92	apiole dill	1590	1591	2357	1,59	0,1	0,5	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,8	0,7	0,3	0,3	0,9	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	Ir, SM
93	acétate de dodécyle	1596	1598	2103	1,55	0,1	0,7	0,1	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	0,8	0,5	0,2	1,4	2,3	0,8	0,1	0,3	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5	Ir, SM, ref
94	époxyde d'humulène II	1595	1599	2092	1,59	2,4	2,3	0,1	0,5	0,4	0,6	1,3	2,2	0,8	1,6	2,1	2,3	0,6	0,2	2,0	3,6	0,5	1,1	0,5	0,5	0,5	Ir, SM
95	lédol	1600	1601	2011	1,34	0,1	0,2	0,1	0,5	0,5	0,1	1,0	0,5	0,1	0,2	0,5	0,3	0,4	0,7	0,6	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	Ir, SM
96	<i>α</i> -acorénol	1616	1622	2123	1,34	0,1	0,2	0,2	1,2	0,3	0,6	0,7	0,4	0,2	0,1	1,1	1,3	1,6	0,5	0,6	0,9	0,8	1,2	1,8	1,8	1,8	Ir, SM
97	<i>r</i> -muurolol	1633	1626	2152	1,34	0,5	1,9	0,5	3,1	1,8	0,5	1,0	2,9	1,7	0,9	1,4	1,8	1,8	0,9	1,8	1,8	0,8	1,5	3,1	3,1	3,1	Ir, SM
98	<i>α</i> -cadinol	1643	1641	2172	1,34	2,5	2,3	0,6	0,3	2,0	1,1	0,9	4,0	2,6	0,7	1,8	2,1	2,0	1,1	2,0	1,1	0,8	0,5	2,3	2,3	2,3	Ir, SM
99	cadalène	1654	1646	2203	1,00	1,6	1,3	3,3	0,6	2,1	2,9	0,2	1,9	1,6	3,6	3,3	2,9	3,4	0,7	0,7	1,8	0,6	0,3	1,2	1,2	1,2	Ir, SM

Tableau A.8 : suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h														identification ⁱ									
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14		S15	S16	S17	S18	S19	S20			
100	intermédéol	1647	1649	2215	1,34	2,4	2,5	0,3	1,2	0,6	0,7	0,8	0,9	0,5	0,5	0,4	0,3	0,7	0,6	0,5	0,6	0,3	1,1	0,3	0,3	0,3	Ir, SM			
101	bulnésol	1659	1662	2204	1,34	0,1	0,2	0,1	0,8	0,4	0,4	0,9	0,7	0,5	0,2	0,5	0,2	1,2	0,2	0,7	0,6	0,7	0,2	0,3	0,3	0,3	Ir, SM			
102	1-hexadécyne	1665	1667	1846	1,00	0,3	1,0	0,6	1,2	1,0	0,4	0,3	1,2	1,5	1,4	1,5	0,7	1,1	0,7	1,0	1,9	1,0	1,6	2,6	2,6	2,6	Ir, SM, ref			
103	6,10,14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1829	2082	1,30	2,3	1,9	2,1	1,1	1,2	0,5	1,4	1,6	2,4	1,5	2,1	1,1	2,3	0,1	0,9	2,2	0,1	0,6	1,1	1,1	1,1	Ir, SM, ref			
104	acide hexadécanoïque	1951	1951	2870	1,55	0,1	0,5	tr	-	-	-	-	0,4	-	-	0,4	0,1	1,0	-	-	1,0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM, ref			
105	4,14-dinorcléroda-3-ène-16-al	1981	1981	2582	1,30	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,6	0,4	0,4	0,1	0,4	0,3	0,5	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM			
106	oxyde de manoylé	2007	2004	2347	1,59	0,1	0,1	0,2	0,2	2,0	0,3	1,5	1,2	0,7	0,5	0,2	0,1	0,2	1,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM			
107	géranyllinalol	2008	2010	2539	1,34	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	2,8	0,1	0,1	-	0,2	0,5	0,6	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM			
108	oxyde de 13-épi manoylé	2023	2015	2342	1,59	0,1	0,1	0,3	0,3	1,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,1	0,2	0,4	0,8	0,4	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	Ir, SM			
109	15-nor-cléroda-3,13- diène-16-al	2032	2032	2603	1,40	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	1,2	0,1	0,1	0,2	0,6	0,4	0,5	0,1	0,1	0,1	-	-	-	Ir, SM			
110	labda-7-14 dièn-13-ol	2092	2096	2637	1,00	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,5	0,2	1,2	0,1	0,3	0,3	0,7	0,6	0,7	0,1	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	Ir, SM			
111	(E)-phytol	2098	2100	2730	1,34	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,1	1,0	1,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	1,0	0,3	0,3	0,3	Ir, SM			
112	tricosane	2300	2300	2300	1,00	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4	0,1	1,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	Ir, SM			
113	pentacosane	2500	2500	2500	1,00	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	2,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	Ir, SM			
114	heptacosane	2700	2700	2700	1,00	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	3,0	0,3	0,5	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	-	-	-	Ir, SM			
Total identifiés (%)						92,9	90,2	92,6	96,11	93,8	95,5	97,5	98,6	98,12	93,18	93,7	95,43	96,3	97,0	98,0	91,6	95,3	94,9	92,3	90,0	96,0				
Rdt (m/ms)%																														
Familles de composés																														
Composés hydrocarbonés						59,2	45,5	73,2	56,4	61,8	71,5	64,0	44,5	64,9	53,2	44,7	56,5	48,2	72,8	63,0	54,4	56,8	59,3	50,5	48,2	52,2				
Composés oxygénés						33,7	44,7	19,4	39,7	32,0	24,0	33,5	54,1	33,2	40,0	49,0	38,9	48,1	24,2	35,0	37,2	38,5	35,6	41,8	41,8	43,8				
Monoterpènes hydrocarbonés						24,2	9,3	42,2	31,6	29,7	39,4	33,3	11,5	31,2	26,1	11,5	10,5	10,9	38,3	29,5	17,4	23,5	29,3	24,2	23,2	25,2				
Sesquiterpènes hydrocarbonés						24,7	32,9	19,9	17,1	19,6	22,7	22,0	29,8	22,9	17,0	25,4	37,2	30,0	23,4	20,3	29,6	17,7	17,5	16,9	16,3	17,3				
Composés non terpéniques hydrocarbonés						10,3	3,3	11,1	7,7	12,5	9,4	8,7	3,2	10,8	10,1	7,8	8,8	7,3	11,1	13,2	7,4	15,6	12,5	9,4	8,7	9,7				
Monoterpènes oxygénés						0,5	0,7	0,4	0,7	2,0	0,6	1,1	0,4	1,5	2,5	0,9	0,5	1,6	0,7	1,5	1,6	2,3	0,8	0,7	0,7	0,7				
Sesquiterpènes oxygénés						12,6	17,2	5,5	12,8	10,2	7,5	10,8	17,6	10,4	8,5	14,5	13,5	13,2	8,1	12,1	16,2	8,2	9,0	13,8	13,8	13,8				
Diterpènes oxygénés						0,7	1,6	1,2	1,4	4,2	1,5	3,6	5,6	4,6	1,6	2,1	2,5	3,0	4,0	2,9	1,6	1,3	2,1	0,9	0,9	0,9				
Composés non terpéniques oxygénés						19,9	25,2	12,3	24,8	15,6	14,4	18,0	30,5	16,7	27,4	31,5	22,4	30,3	11,4	18,5	17,8	26,7	23,7	26,4	26,4	28,4				

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (89, 102) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *S. cineraria*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *S. cineraria* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectromètre de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (93,103; 104)(König *et al.*, 2001); (89, 102)(Adams, 2009)

Tableau A.8 : suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}																		identification ⁱ													
							S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35	S36	S37		S38	S39	S40										
67	2,6,10-triméthylododécane	1472	1472	1653	1,00	0,9	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	Ir, SM
68	γ-murolène	1474	1475	1681	1,00	0,6	0,2	0,2	0,2	0,4	1,7	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	0,4	Ir, SM	
69	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	11,2	1,5	1,9	1,5	6,3	6,7	3,4	1,5	1,5	3,2	4,3	3,2	1,5	1,5	3,2	6,3	6,3	6,5	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	7,3	Ir, SM	
70	β-sélinène	1477	1483	1809	1,00	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	Ir, SM		
71	tridécane-2-one	1486	1485	1712	1,30	0,1	0,5	0,5	0,5	0,2	0,3	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,1	1,2	1,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	Ir, SM		
72	lédène	1494	1492	1695	1,00	0,1	0,5	0,5	0,5	0,4	0,8	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	-	-	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,4	Ir, SM		
73	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	1,3	0,6	0,6	0,6	0,3	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	1,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	Ir, SM			
74	α-murolène	1496	1497	1720	1,00	0,1	0,3	0,3	0,3	0,4	0,9	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,3	0,3	0,6	0,5	0,5	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,4	Ir, SM		
75	β-bisabolène	1500	1505	1720	1,00	0,1	0,5	0,5	0,5	1,6	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,6	Ir, SM			
76	γ-cadinène	1507	1507	1755	1,00	0,1	0,8	0,8	0,8	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,6	0,5	0,5	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,2	Ir, SM			
77	trans/cis- calaménène	1517	1516	1820	1,00	0,2	0,8	0,8	0,8	1,6	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	4,2	4,2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,6	Ir, SM			
78	silphiperfol-7-β-ol	1519	1517	1837	1,34	0,1	0,8	0,8	0,8	0,1	0,2	0,8	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	Ir, SM					
79	hexanoate de benzyle	1518	1518	1847	1,55	0,1	0,8	0,8	0,8	0,1	0,2	0,8	0,8	0,8	0,1	0,1	0,1	0,8	0,8	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	Ir, SM				
80	δ-cadinène	1520	1521	1751	1,00	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,7	0,3	0,3	0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	Ir, SM					
81	pentadécène	1523	1523	1614	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	tr	Ir, SM						
82	α-calacorène	1527	1526	1896	1,00	0,1	0,2	0,2	0,2	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,8	Ir, SM					
83	α-cadinène	1527	1536	1742	1,00	0,1	0,4	0,4	0,4	0,6	0,2	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	Ir, SM					
84	cis- benzoate de hex-3-ényle	1538	1540	2059	1,55	0,1	0,4	0,4	0,4	0,8	0,9	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,7	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	Ir, SM						
85	benzoate d'héxyle	1553	1553	2040	1,55	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	Ir, SM					
86	(E)-nérolidol	1558	1554	2034	1,34	0,1	0,6	0,6	0,6	0,7	0,1	0,6	0,6	0,6	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	Ir, SM						
87	spathuléol	1572	1563	2090	1,34	1,3	0,8	0,8	0,8	0,6	2,2	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7	1,3	1,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	0,6	Ir, SM						
88	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	2,4	1,2	1,2	1,2	2,9	3,5	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7	1,7	1,2	1,2	1,7	1,8	1,8	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2,9	Ir, SM						
89	1,5-époxyvalial-4(14)-ène	1560	1575	1910	1,59	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	1,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,5	Ir, SM, ref							
90	viridiflorol	1582	1585	1907	1,34	0,1	0,7	0,7	0,7	0,5	1,0	0,7	0,7	0,7	0,4	0,4	0,4	0,7	0,4	0,3	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	Ir, SM							
91	oplopénone-B	1590	1586	2190	1,30	0,1	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,1	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	Ir, SM							
92	apiole dill	1590	1591	2357	1,59	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,7	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	Ir, SM							
93	acétate de dodécyle	1596	1598	2103	1,55	0,1	0,5	0,5	0,5	0,4	1,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	0,4	Ir, SM, ref							
94	époxyde d' humulène II	1595	1599	2092	1,59	2,4	0,5	0,5	0,5	2,2	2,3	0,5	0,5	0,5	2,0	0,5	2,0	0,5	0,5	3,1	2,1	2,1	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,2	Ir, SM							
95	lédol	1600	1601	2011	1,34	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	Ir, SM							
96	α-acoréol	1616	1622	2123	1,34	0,1	1,8	1,8	1,8	0,4	1,3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,1	1,1	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,4	Ir, SM							
97	τ-murolol	1633	1626	2152	1,34	0,5	3,1	3,1	3,1	2,9	1,8	3,1	3,1	3,1	2,0	0,3	2,0	3,1	3,1	2,3	1,4	1,4	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	2,9	Ir, SM							
98	α-cadinol	1643	1641	2172	1,34	2,5	2,3	2,3	2,3	4,0	2,1	2,3	0,1	2,3	0,8	0,8	0,8	2,3	2,3	0,8	1,8	1,8	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	4,0	Ir, SM								
99	cadalène	1654	1646	2203	1,00	1,6	1,2	1,2	1,2	1,9	1,8	1,2	0,2	1,2	0,6	0,6	0,6	1,2	1,2	0,6	3,3	3,3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	Ir, SM								

Tableau A.8 : suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}																		identification ⁱ				
							S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35	S36	S37		S38	S39	S40	
100	intermédéol	1647	1649	2215	1,34	2,4	0,3	0,3	0,3	0,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,9	Ir, SM	
101	bulnésol	1659	1662	2204	1,34	0,1	0,3	0,3	0,3	0,7	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,7	0,3	0,3	0,7	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	0,7	Ir, SM	
102	1-hexadécyne	1665	1667	1846	1,00	0,3	2,6	0,6	2,6	1,2	0,7	2,6	0,6	2,6	1,0	1,0	1,0	3,1	2,6	1,0	1,5	1,5	0,7	0,7	0,7	1,2	Ir, SM, ref	
103	6,10,14-triméthylpentadécane-2-one	1817	1829	2082	1,30	2,3	1,1	0,1	1,1	1,6	1,1	1,1	0,5	1,1	0,1	0,1	0,1	1,1	1,1	0,1	2,1	2,1	1,1	1,1	1,1	1,6	Ir, SM, ref	
104	acide hexadécanoïque	1951	1951	2870	1,55	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,4	Ir, SM, ref	
105	4,14-dinorcléroda-3-ène-16-al	1981	1981	2582	1,30	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	Ir, SM	
106	oxyde de manoyle	2007	2004	2347	1,59	0,1	0,1	0,1	0,1	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	1,2	Ir, SM	
107	géranylinalol	2008	2010	2539	1,34	0,1	0,1	0,1	0,1	2,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	2,8	Ir, SM	
108	oxyde de 13-épi manoyle	2023	2015	2342	1,59	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	Ir, SM	
109	15-nor-cléroda-3,13-diène-16-al	2032	2032	2603	1,40	0,1	-	-	-	0,3	0,2	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	Ir, SM	
110	labda-7-14 dièn-13-ol	2092	2096	2637	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,1	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	Ir, SM	
111	(E)-phytol	2098	2100	2730	1,34	0,1	0,3	0,3	0,3	0,4	1,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,4	Ir, SM	
112	tricosane	2300	2300	2300	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	Ir, SM	
113	pentacosane	2500	2500	2500	1,00	0,1	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	1,0	1,0	1,0	0,4	0,4	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	Ir, SM	
114	heptacosane	2700	2700	2700	1,00	0,1	-	-	-	0,2	0,5	0,3	-	-	1,0	1,0	1,0	-	-	1,0	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,2	Ir, SM	
Total identifiés (%)						92,9	94,4	97,2	97,4	94,9	91,13	95,9	92	90,3	96,2	95,6	92,7	91,4	92,4	91,1	92,9	94,3	91,83	92,13	92,63	96,6		
Rdt (m/ms)%																												
Familles de composés																												
Composés hydrocarbonés						59,2	48,6	49,4	48,7	43,8	54,9	52,9	50,5	48,5	60,9	55,0	53,5	50,0	49,7	53,4	43,9	45,3	56,2	56,2	56,8	45,1		
Composés oxygénés						33,7	45,8	47,8	48,7	51,1	36,2	43,0	41,5	41,8	35,3	40,6	39,2	41,4	42,7	37,7	49,0	49,0	35,6	35,9	35,8	51,5		
Monoterpènes hydrocarbonés						24,2	22,1	23,1	20,2	11,5	10,1	23,8	27,8	23,5	29,2	24,2	23,2	24,0	24,1	15,7	11,7	10,1	11,0	10,4	11,6	10,9		
Sesquiterpènes hydrocarbonés						24,7	18,3	19,7	20,3	28,2	37,0	18,8	15,5	16,3	17,7	18,8	17,7	16,3	16,3	17,7	25,4	25,4	36,8	37,0	37,0	29,2		
Composés non terpéniques hydrocarbonés						10,3	8,2	6,6	8,2	4,1	7,8	10,3	7,2	8,7	14,0	12,0	12,6	9,7	9,3	20,0	6,8	9,8	8,4	8,8	8,2	5,0		
Monoterpènes oxygénés						0,5	0,7	0,7	0,7	0,4	0,5	0,7	0,7	0,7	2,3	2,3	2,3	0,7	2,3	0,9	0,9	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4		
Sesquiterpènes oxygénés						12,6	13,8	13,8	13,8	17,6	17,5	13,8	11,6	13,8	11,9	8,7	11,9	13,8	13,8	13,3	14,5	14,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,6	
Diterpènes oxygénés						0,7	0,9	0,9	0,9	5,6	2,5	0,9	0,9	0,9	1,3	1,3	1,3	0,9	0,9	1,3	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5	5,6		
Composés non terpéniques oxygénés						19,9	30,4	32,4	33,3	27,5	15,7	27,6	28,3	26,4	19,8	28,3	23,7	26,0	27,3	20,8	31,5	31,5	15,1	15,4	15,3	27,9		

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (89, 102) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *S. cineraria*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *S. cineraria* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectromètre de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (93,103; 104)(König *et al.*, 2001); (89, 102)(Adams, 2009)

Annexe 11

Tableau A.9: Compositions chimiques des huiles essentielles de *S. angulatus*

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h															identification ⁱ		
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15		S16	S17
1	nonène	837	842	932	1,00	2,6	2,6	3,6	2,3	1,5	1,5	2,6	3,5	2,0	2,8	1,1	3,0	2,4	3,2	2,9	2,5	2,0	1,0	IR, MS
2	α -pinène	936	931	1057	1,01	13,4	11,4	10,6	9,8	11,4	11,3	10,2	10,5	10,4	13,6	13,3	13,2	16,1	12,0	13,3	13,2	9,3	6,2	IR, MS
3	camphène	950	943	1071	1,01	6,2	6,2	6,9	8,3	6,4	6,4	7,2	5,9	4,9	7,1	4,9	5,5	6,5	7,3	8,6	5,6	6,4	3,6	IR, MS
4	β -pinène	978	973	1110	1,01	14,0	14,0	13,5	13,1	13,2	13,7	13,6	13,3	13,2	12,4	11,7	11,5	12,3	12,3	12,4	11,9	12,9	12,6	IR, MS
5	myrcène	987	982	1159	1,01	3,5	3,5	3,5	3,4	2,4	2,3	2,4	1,9	2,7	2,5	2,1	2,6	2,1	3,3	3,5	3,4	1,6	1,7	IR, MS
6	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	0,93	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	1,1	IR, MS
7	limonène	1025	1021	1199	1,01	11,3	11,3	11,5	12,5	11,6	11,6	11,6	10,7	10,5	10,6	10,7	10,2	11,4	11,3	11,5	11,3	13,0	12,3	IR, MS
8	linalol	1086	1084	1551	1,34	0,7	0,7	0,6	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,1	0,5	0,4	0,6	0,2	0,6	0,6	0,6	0,4	0,3	IR, MS
9	undécène	1086	1088	1141	1,00	0,2	0,2	0,2	0,7	0,6	0,6	0,3	0,4	1,2	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,5	0,1	IR, MS
10	<i>cis-p</i> -menth-2-èn-1-ol	1108	1107	1642	1,34	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	IR, MS
11	<i>trans-p</i> -mentha-2,8-dièn-1-ol	1113	1109	1617	1,34	0,2	0,2	0,1	0,1	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	IR, MS
12	<i>trans</i> -pinocarvéol	1126	1123	1650	1,34	0,2	0,2	0,3	tr	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	IR, MS
13	<i>trans</i> -verbénol	1136	1128	1680	1,34	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	tr	0,1	IR, MS
14	cryptone	1160	1156	1671	1,31	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
15	terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	1,34	2,1	2,1	2,3	1,4	0,6	0,6	1,6	1,0	0,7	1,1	1,4	2,0	1,0	2,3	2,3	2,0	1,5	3,0	IR, MS
16	myrténal	1172	1169	1630	1,40	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,4	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
17	α -terpinéol	1176	1173	1700	1,34	0,6	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5	0,5	0,6	0,3	0,9	IR, MS
18	verbénone	1183	1182	1710	1,31	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	-	-	tr	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	IR, MS
19	carvone	1214	1215	1740	1,31	0,2	0,2	0,2	tr	-	-	0,1	-	-	-	0,1	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,1	tr	IR, MS
20	acétate de bornyle	1270	1271	1580	1,55	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,9	0,1	IR, MS
21	δ -élémane	1340	1338	1470	1,00	0,6	0,6	0,6	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,5	0,6	0,2	0,6	0,6	0,6	0,3	0,4	IR, MS
22	acétate de <i>néo-iso</i> -dihydro carvyle	1340	1340	1524	1,55	0,6	0,6	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,6	0,2	0,5	0,5	0,6	tr	0,4	IR, MS
23	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	0,6	0,6	0,5	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	-	tr	0,6	0,2	0,5	0,5	0,6	0,3	0,1	IR, MS
24	α -cubébène	1355	1350	1455	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	IR, MS
25	α -longipinène	1360	1360	1480	1,00	tr	tr	tr	tr	-	-	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	0,1	tr	IR, MS
26	α -copaène	1379	1379	1490	1,00	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,8	0,1	IR, MS
27	β -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	0,6	0,6	0,5	0,8	1,0	1,1	1,4	1,3	1,5	0,4	1,4	0,6	1,0	0,5	0,5	0,6	1,9	1,0	IR, MS
28	β -cubébène	1388	1387	1593	1,00	tr	tr	tr	tr	-	-	0,1	0,1	0,1	-	tr	tr	-	tr	tr	tr	tr	0,1	IR, MS
29	sativène	1394	1395	1529	1,00	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	IR, MS
30	cypérène	1402	1405	1530	1,00	0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	IR, MS
31	(<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	3,1	3,1	3,2	2,1	5,0	5,0	3,3	4,9	7,1	4,1	6,0	3,1	3,7	3,2	4,1	3,1	3,5	4,8	IR, MS
32	β -copaène	1430	1425	1592	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	5,5	5,6	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	IR, MS
33	aromadendrène	1443	1444	1615	1,00	tr	tr	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	IR, MS
34	α -humulène	1455	1449	1641	1,00	0,5	0,5	0,5	1,0	2,0	2,2	0,7	0,7	0,9	0,5	0,8	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,9	0,7	IR, MS
35	β -humulène	1455	1459	1673	1,00	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6	0,4	IR, MS
36	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	5,5	5,5	5,6	4,5	5,7	5,7	7,3	10,0	11,0	5,3	11,0	5,8	5,7	5,6	5,6	5,8	4,4	6,6	IR, MS
37	γ -humulène	1483	1481	1702	1,00	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	tr	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	IR, MS
38	β -sélinène	1477	1483	1809	1,00	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2	IR, MS
39	4-épi-cubébol	1490	1487	1870	1,34	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,4	0,2	0,5	0,5	0,4	tr	0,3	IR, MS
40	<i>trans</i> -muurolo-4,(14),5-diène	1489	1488	1716	1,00	0,4	0,4	0,5	-	0,3	0,3	0,3	0,1	-	tr	tr	0,4	0,2	0,5	0,5	0,4	-	-	IR, MS

Tableau A.9: suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	C ^{fg}	Parties aériennes ^h																	identification ⁱ
							S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	
41	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	2,5	2,5	2,6	2,2	4,8	4,8	3,6	5,0	6,2	2,8	4,4	3,2	2,4	2,6	2,7	3,2	3,0	4,2	IR, MS
42	α -muurolène	1496	1497	1720	1,00	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	1,3	0,2	IR, MS
43	γ -cadinène	1507	1507	1755	1,00	0,1	0,1	0,2	1,0	0,2	0,2	0,6	0,9	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	IR, MS
44	cubébol	1514	1510	1930	1,34	1,0	1,0	1,2	2,1	0,8	0,8	1,8	1,8	0,9	2,4	0,9	1,0	1,2	1,2	1,3	1,0	1,3	2,1	IR, MS
45	<i>trans/cis</i> -calaménène	1517	1516	1820	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	IR, MS
46	δ -cadinène	1520	1521	1751	1,00	1,7	1,7	1,8	1,3	1,8	1,8	0,9	0,7	1,6	0,4	2,2	1,7	1,4	1,8	1,9	1,7	2,8	1,3	IR, MS
47	cadina-1-4 diène	1523	1526	1763	1,00	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,8	IR, MS
48	α -calacorène	1527	1526	1896	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,6	IR, MS
49	germacrène-B	1543	1551	1816	1,00	0,5	0,5	0,4	1,3	1,0	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	1,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,8	2,0	1,5	IR, MS, ref
50	(<i>E</i>)-nérolidol	1558	1554	2034	1,34	0,1	0,1	0,2	0,4	-	-	0,2	0,7	0,8	0,7	0,2	0,1	0,9	0,7	0,2	0,1	0,4	-	IR, MS
51	spathuléol	1572	1563	2090	1,34	1,2	1,2	1,3	0,1	1,2	1,2	1,5	0,7	1,2	0,5	0,7	1,2	1,7	1,3	1,4	1,2	1,9	0,8	IR, MS
52	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	0,2	0,2	0,6	0,7	0,3	1,1	0,4	1,1	1,0	1,1	0,7	0,4	IR, MS
53	viridiflorol	1582	1585	1907	1,34	9,4	9,4	9,0	8,9	7,8	7,8	8,1	7,7	8,1	9,3	10,4	10,5	8,9	9,6	9,6	9,5	12,9	12,0	IR, MS
54	oplopénone-B	1590	1586	2190	1,31	0,1	0,1	0,1	0,3	1,5	1,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,6	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,7	IR, MS
55	copabornéol	1595	1599	2160	1,34	1,9	1,9	1,9	1,8	0,4	0,4	1,4	1,2	0,9	1,3	1,7	1,9	0,4	1,9	1,9	1,9	2,1	2,2	IR, MS
56	1,10- <i>diépi</i> -cubéol	1615	1615	2035	1,34	0,8	0,8	0,4	0,0	0,6	0,6	0,3	0,1	0,5	0,4	0,6	0,9	0,7	0,7	0,4	0,9	0,9	0,1	IR, MS, ref
57	τ -muurolol	1633	1626	2152	1,34	1,1	1,1	1,1	2,3	1,0	1,0	1,2	1,0	1,1	2,5	2,0	1,1	1,3	1,1	1,2	1,1	1,2	1,8	IR, MS
58	τ -cadinol	1633	1636	2169	1,34	0,6	0,6	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,1	0,5	0,9	0,9	0,7	2,3	0,5	1,2	0,7	0,6	0,9	IR, MS
59	α -cadinol	1643	1641	2172	1,34	1,4	1,0	1,4	1,2	0,4	1,4	1,7	1,5	1,4	2,1	1,7	1,4	1,2	2,1	1,5	1,4	2,2	2,5	IR, MS
60	α -kaurène	2040	2040	2385	1,00	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,2	tr	tr	0,1	0,1	0,1	IR, MS
61	abiétatriène	2046	2045	2534	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	IR, MS,ref
62	abiéta-7,13-triène	2084	2085	2621	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	IR, MS, ref
Total identifiés						94,2	91,8	92,9	88,2	95,4	96,9	91,1	92,7	96,0	91,0	97,9	91,0	93,7	94,9	98,3	92,5	98,2	92,2	
Rdt (m/ms)%						-	0,6	0,5	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,7	

Familles de composés

Composés hydrocarbonés	69,5	67,5	68,7	66,4	77,3	77,9	69,8	74,3	77,2	66,8	74,3	65,6	70,7	68,6	72,5	67,8	69,9	62,8
Composés oxygénés	24,7	24,3	24,2	21,8	18,1	19,0	21,3	18,4	18,8	24,2	23,6	25,4	23,0	26,3	25,8	24,7	28,3	29,4
Monoterpènes hydrocarbonés	48,6	46,6	46,1	47,3	45,2	45,5	45,2	42,5	41,9	46,5	43,0	43,2	48,6	46,4	49,5	45,6	43,3	37,5
Sesquiterpènes hydrocarbonés	17,9	17,9	18,6	15,9	29,8	30,1	21,5	27,6	31,8	17,0	29,6	19,0	19,0	18,6	19,7	19,3	23,9	23,9
Diterpènes hydrocarbonés	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Composés non terpéniques hydrocarbonés	2,8	2,8	3,8	3,0	2,1	2,1	2,9	3,9	3,2	3,2	1,5	3,2	2,7	3,4	3,1	2,7	2,5	1,1
Monoterpènes oxygénés	5,6	5,6	5,5	3,1	2,5	2,5	3,7	2,7	2,2	2,8	3,5	5,0	2,8	5,5	5,5	5,3	3,9	5,6
Sesquiterpèneshydrocarbonés	19,1	18,7	18,7	18,7	15,6	16,5	17,6	15,7	16,6	21,4	20,1	20,4	20,2	20,8	20,3	19,4	24,4	23,8

^a L'ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)

^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (56) (Adams, 2009)

^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1

^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax

^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale

^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant le même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire

^g Huiles essentielles collectives de *S. angulatus*

^h Huiles essentielles de parties aériennes de *S. angulatus* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12

ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (50 ;61; 62)(König *et al.*, 2001); (56)(Adams, 2009)

Tableau A.9: suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Parties aériennes ^h																identification ⁱ		
						S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33		S34	S35
1	nonène	837	842	932	1,00	2,2	2,9	1,1	3,4	4,0	2,1	2,2	2,0	1,8	2,6	2,0	1,8	2,2	2,1	1,9	2,1	2,0	2,2	IR, MS
2	α -pinène	936	931	1057	1,01	6,1	9,1	9,3	8,7	9,2	8,8	8,1	8,3	8,8	7,3	8,5	8,3	6,2	12,6	12,7	12,5	12,1	13,1	IR, MS
3	camphène	950	943	1071	1,01	5,1	6,3	7,0	3,1	3,2	3,6	4,3	3,6	6,3	6,8	6,5	4,5	6,5	7,1	7,3	8,2	8,4	9,2	IR, MS
4	β -pinène	978	973	1110	1,01	12,3	12,7	12,0	12,6	13,0	12,5	12,3	12,1	12,5	12,6	12,6	12,1	12,1	13,8	14,3	13,5	14,1	13,8	IR, MS
5	myrcène	987	982	1159	1,01	1,9	1,6	1,5	1,5	1,9	1,6	1,5	1,6	2,1	2,0	1,6	1,5	2,2	3,2	2,9	3,1	3,5	3,3	IR, MS
6	<i>p</i> -cymène	1015	1014	1012	0,93	0,1	0,1	0,2	0,4	2,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, MS
7	limonène	1025	1021	1199	1,01	12,4	12,7	12,4	13,5	11,2	10,6	10,2	10,2	12,4	11,0	11,1	11,1	11,7	11,9	11,0	11,6	11,3	11,6	IR, MS
8	linalol	1086	1084	1551	1,34	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,3	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, MS
9	undécène	1086	1088	1141	1,00	0,4	0,3	0,5	0,4	0,2	0,5	0,6	0,6	0,2	0,5	0,5	0,6	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	IR, MS
10	<i>cis-p</i> -menth-2-èn-1-ol	1108	1107	1642	1,34	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
11	<i>trans-p</i> -mentha-2,8-dièn-1-ol	1113	1109	1617	1,34	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
12	<i>trans</i> -pinocarvéol	1126	1123	1650	1,34	0,1	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
13	<i>trans</i> -verbénol	1136	1128	1680	1,34	tr	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
14	cryptone	1160	1156	1671	1,31	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
15	terpinèn-4-ol	1164	1163	1600	1,34	2,0	1,3	1,2	1,2	2,1	2,2	3,1	3,2	1,1	2,7	2,1	2,6	2,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	IR, MS
16	myrténal	1172	1169	1630	1,40	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
17	α -terpinéol	1176	1173	1700	1,34	0,6	0,4	0,4	0,5	0,6	0,2	0,1	0,1	0,3	0,7	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	IR, MS
18	verbénone	1183	1182	1710	1,31	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
19	carvone	1214	1215	1740	1,31	0,2	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
20	acétate de bornyle	1270	1271	1580	1,55	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,7	0,8	0,9	0,2	0,5	0,7	0,8	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, MS
21	δ -élémente	1340	1338	1470	1,00	0,8	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,5	0,6	0,1	0,5	0,3	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
22	acétate de <i>néo-iso</i> -dihydro carvyle	1340	1340	1524	1,55	tr	0,3	0,3	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,3	0,1	tr	tr	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, MS
23	7- β -silphiperfol-5-ène	1352	1345	1460	1,00	0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
24	α -cubébène	1355	1350	1455	1,00	tr	0,1	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
25	α -longipinène	1360	1360	1480	1,00	tr	0,2	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
26	α -copaène	1379	1379	1490	1,00	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,6	tr	0,4	0,5	0,6	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, MS
27	β -bourbonène	1386	1382	1516	1,00	1,7	1,1	1,1	0,6	1,2	1,3	1,6	1,6	2,3	2,0	1,2	1,5	1,1	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	IR, MS
28	β -cubébène	1388	1387	1593	1,00	0,1	tr	-	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	-	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
29	sativène	1394	1395	1529	1,00	0,1	tr	0,1	tr	0,1	-	-	0,1	tr	0,1	tr	-	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
30	cypérène	1402	1405	1530	1,00	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	IR, MS
31	(<i>E</i>)- β -caryophyllène	1409	1416	1572	1,00	4,9	4,1	3,8	5,8	5,2	3,5	3,2	3,3	5,0	5,2	3,2	3,6	4,3	2,1	5,1	2,1	2,1	2,1	IR, MS
32	β -copaène	1430	1425	1592	1,00	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS
33	aromadendrène	1443	1444	1615	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS
34	α -humulène	1455	1449	1641	1,00	0,4	0,4	0,4	0,9	0,5	0,8	0,9	0,9	0,4	1,0	0,8	0,8	0,6	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	IR, MS
35	β -humulène	1455	1459	1673	1,00	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5	0,6	0,7	0,2	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, MS
36	germacrène-D	1479	1476	1683	1,00	5,9	4,4	5,4	4,2	4,6	8,8	6,3	3,7	3,0	6,1	4,2	6,3	7,2	5,1	5,2	5,6	4,8	6,1	IR, MS
37	γ -humulène	1483	1481	1702	1,00	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6	0,1	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, MS
38	β -sélinène	1477	1483	1809	1,00	0,2	0,2	tr	0,2	0,2	0,3	0,6	0,7	0,1	0,3	0,3	0,6	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, MS
39	4- <i>épi</i> -cubébol	1490	1487	1870	1,34	0,6	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,8	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	IR, MS
40	<i>trans</i> -muurolo -4,(14),5-diène	1489	1488	1716	1,00	0,2	tr	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	IR, MS

Tableau A.9: suite

No ^a	Composés	Ir Litt ^b	Ira ^c	Irp ^d	Rf ^e	Parties aériennes ^h															identification ⁱ					
						S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32		S33	S34	S35		
41	bicyclogermacrène	1494	1495	1730	1,00	3,3	1,1	5,0	5,2	3,2	3,2	3,3	3,2	1,5	3,2	2,5	3,3	5,0	3,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	IR, MS	
42	α -muurolène	1496	1497	1720	1,00	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	1,2	1,3	1,3	0,1	0,4	1,1	1,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS	
43	γ -cadinène	1507	1507	1755	1,00	0,1	0,1	0,2	0,2	0,6	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	IR, MS	
44	cubébol	1514	1510	1930	1,34	1,6	1,8	1,2	0,7	2,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,0	1,2	1,3	1,2	2,1	1,1	2,1	2,1	2,1	2,1	IR, MS	
45	<i>trans/cis</i> -calaménène	1517	1516	1820	1,00	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS	
46	δ -cadinène	1520	1521	1751	1,00	2,4	1,4	1,6	2,1	0,8	2,1	2,3	2,3	1,5	2,2	2,1	2,3	2,4	1,7	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	IR, MS	
47	cadina-1-4 diène	1523	1526	1763	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	IR, MS	
48	α -calacorène	1527	1526	1896	1,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS	
49	germacrène-B	1543	1551	1816	1,00	0,5	0,2	0,3	0,9	2,6	2,1	2,6	2,6	0,2	1,0	0,5	2,3	0,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	IR, MS, ref	
50	(<i>E</i>)-nérolidol	1558	1554	2034	1,34	0,1	0,8	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3	0,6	0,4	0,3	0,3	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	IR, MS	
51	spathuléol	1572	1563	2090	1,34	2,5	4,8	3,5	4,1	2,4	3,3	3,1	3,1	3,7	2,6	3,0	3,4	3,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS	
52	oxyde de caryophyllène	1568	1568	1946	1,59	0,9	3,8	1,7	2,2	0,4	0,9	0,9	0,9	3,3	1,6	0,8	0,9	1,7	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	IR, MS	
53	viridiflorol	1582	1585	1907	1,34	12,1	12,1	12,9	12,3	11,2	10,6	10,9	10,5	11,0	10,9	10,9	11,1	10,4	7,9	7,2	7,6	7,5	9,2	9,2	IR, MS	
54	oplopénone-B	1590	1586	2190	1,31	0,5	2,6	1,6	0,8	0,5	0,1	0,2	0,6	0,6	1,8	0,1	0,2	1,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	IR, MS	
55	copabornéol	1595	1599	2160	1,34	3,3	0,1	0,1	1,9	1,5	3,1	3,2	2,9	1,9	3,3	2,8	3,2	0,1	1,8	0,8	1,8	1,8	1,8	0,8	IR, MS	
56	1,10- <i>diépi</i> -cubébol	1615	1615	2035	1,34	1,5	1,0	1,3	0,5	0,2	0,9	1,3	1,2	0,5	0,2	0,8	1,3	1,4	1,2	1,1	1,3	1,4	1,5	1,5	IR, MS, ref	
57	τ -muurolol	1633	1626	2152	1,34	1,2	1,4	1,0	2,9	2,5	1,5	1,6	1,8	1,3	1,6	1,3	1,6	1,4	1,3	1,3	2,3	2,3	1,3	1,3	IR, MS	
58	τ -cadinol	1633	1636	2169	1,34	0,5	0,3	0,2	0,4	0,2	0,7	1,1	1,3	0,6	0,4	0,7	1,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS	
59	α -cadinol	1643	1641	2172	1,34	2,5	1,7	1,4	2,2	2,1	2,2	2,6	2,8	1,4	0,1	2,1	2,6	2,4	1,2	3,1	1,1	1,2	1,2	1,2	IR, MS	
60	α -kaurène	2040	2040	2385	1,00	tr	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,3	0,4	0,1	tr	tr	0,2	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	IR, MS	
61	abiétatriène	2046	2045	2534	1,00	tr	0,1	0,1	0,4	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS,ref	
62	abiéta-7,13-triène	2084	2085	2621	1,00	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR, MS, ref	
Total identifiés						95,5	96,3	92,9	98,6	95,0	96,0	98,8	96,2	91,4	97,9	90,5	98,9	94,8	90,7	90,9	90,8	90,5	93,4			
Rdt (m/ms)%						0,6	0,5	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	

^a L'ordre d'éluion est donné sur colonne apolaire (Rtx-1)
^b Indices de rétention issue de la littérature donnés sur colonne apolaire d'après (König *et al.*, 2001) à l'exception des composés (56) (Adams, 2009)
^c Indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1
^d Indices de rétention sur colonne polaire Rtx-wax
^e Facteurs de réponse, pour le détail du calcul voir partie expérimentale
^f Pourcentages d'identification donnés sur colonne apolaire sauf les composés présentant les même IR apolaire, les % sont donnés sur colonne polaire
^g Huiles essentielles collectives de *S. angulatus*
^h Huiles essentielles de parties aériennes de *S. angulatus* issus de différentes localités. Pour le détail des différents lieux de récolte cf Annexe 12
ⁱ Ir: Indices de rétention, SM: Spectrométrie de masse; Ref: composés identifiés à l'aide de bibliothèques commerciales (50 ;61; 62)(König *et al.*, 2001); (56)(Adams, 2009)

Annexe 12

Tableau A.10 Répartitions géographiques des différents échantillons végétaux

N°	<i>X. italicum</i>			N°	<i>X. spinosum</i>		
	Localités	Coordonnées GPS			Localités	Coordonnées GPS	
		latitudes	longitudes			latitudes	longitudes
S1	Ponte Leccia	42°27'43.13"N	9°12'23.03"E	S1	Corte	42°18'32.52"N	9°09'05.45"E
S2	Borgo	42°38'29.78"N	9°27'37.57"E	S2	Arinella	42°39'31.66"N	9°26'52.36"E
S3	Corte	42°19'02.90"N	9°09'31.02"E	S3	Biguglia	42°37'29.34"N	9°27'30.65"E
S4	Aleria	42°06'58.31"N	9°33'08.40"E	S4	Lucciana	42°33'47.68"N	9°27'30.65"E
S5	Ile rousse	42°38'00.91"N	8°56'48.87"E	S5	Lucciana 2	42°33'46.10"N	9°30'55.55"E
S6	Travo	41°53'32.07"N	9°24'03.70"E	S6	Poretta	42°32'31.13"N	9°29'21.49"E
S7	Fautea	41°42'59.73"N	9°18'56.54"E	S7	Casamozza	42°31'23.61"N	9°26'24.12"E
S8	Moneta	42°38'47.76"N	9°05'37.06"E	S8	Venaco	42°14'03.48"N	9°10'27.92"E
S9	Folelli	42°27'00.41"N	9°32'28.23"E	S9	Casanova	42°15'16.68"N	9°10'30.36"E
S10	Tetola	42°41'24.27"N	9°18'56.54"E	S10	Bustanico 2	42°19'03.76"N	9°17'59.82"E
S11	Ghisonaccia	42°00'17.14"N	9°24'63.70"E	S11	Bustanico	42°19'18.23"N	9°17'56.30"E
S12	Lucciana	42°35'04.23"N	9°26'16.82"E	S12	Alzi	42°15'54.21"N	9°17'10.96"E
S13	Moriani	42°22'32.47"N	9°31'56.06"E	S13	St Andrea di Boziu	42°17'54.53"N	9°18'09.32"E
S14	Altiani	42°13'47.44"N	9°14'35.52"E	S14	Calacuccia	42°20'06.04"N	9°00'49.67"E
S15	Furiani	42°39'21.25"N	9°27'07.33"E	S15	Aitone	42°18'50.62"N	8°58'07.10"E
S16	Maccinaggio	42°57'39.79"N	9°27'07.57"E	S16	Furiani	42°39'05.82"N	9°20'58.08"E
S17	Tralonca	42°20'39.07"N	9°10'28.64"E	S17	Borgo	42°34'26.84"N	9°28'35.11"E
S18	St Florent	42°40'27.64"N	9°17'38.23"E	S18	Antisanti	42°12'04.22"N	9°20'52.50"E
S19	Ostriconi	42°39'44.55"N	9°04'01.05"E	S19	Aleria 1	42°10'00.28"N	9°33'10.68"E
S20	Ponte novu	42°28'43.13"N	9°16'40.70"E	S20	Aleria 2	42°06'05.06"N	9°30'38.51"E
S21	Casamozza	42°32'30.86"N	9°32'00.13"E	S21	Sermano 1	42°18'51.18"N	9°20'26.55"E
S22	Casatorra	42°37'33.09"N	9°26'16.82"E	S22	Sermano 2	42°38'29.25"N	9°16'58.30"E
S23	Arinella	42°39'49.29"N	9°26'54.98"E	S23	Oletta	42°38'29.25"N	9°20'26.55"E
S24	Querciolo	42°29'20.88"N	9°31'46.45"E	S24	Francardo	42°21'17.24"N	9°10'09.93"E
S25	Biguglia	42°35'03.00"N	9°27'10.64"E	S25	Caporalino	42°23'26.44"N	9°11'13.27"E

Tableau A.10 suite

<i>L. crithmoides</i>				<i>S. lividus</i>			
N°	Localités	Coordonnées GPS		N°	Localités	Coordonnées GPS	
		latitudes	longitudes			latitudes	longitudes
S1	St Florent 1 (Roya)	42°40'46.35"N	9°16'59.08"E	S1	Algajola	42°36'42.64"N	8°52'32.04"E
S2	Etang de Foce	42°39'37.43"N	9°16'30.92"E	S2	Calvi	42°34'07.50"N	8°45'11.20"E
S3	Etang du Lotu	42°43'07.68"N	9°13'57.71"E	S3	Sant'amanza	41°22'09.01"N	9°10'43.37"E
S4	St Florent	42°40'35.31"N	9°17'58.08"E	S4	Ostriconi	42°39'55.81"N	9°03'42.53"E
S5	St Florent 2 (Tettola)	42°41'49.77"N	9°19'23.75"E	S5	Revalata	42°33'22.81"N	8°43'30.38"E
S6	Farinole	42°44'05.82"N	9°20'43.99"E	S6	Furiani	42°39'09.01"N	9°27'00.98"E
S7	Etang de Ghignu	42°43'40.99"N	9°08'06.40"E	S7	Bonifacio	41°23'10.90"N	9°08'55.45"E
S8	Fornali	42°41'13.64"N	9°16'30.92"E	S8	Monticello	42°38'01.16"N	8°47'52.61"E
S9	Etang de Panacalellu	42°43'06.53"N	9°14'07.06"E	S9	Pino	42°54'42.03"N	9°20'40.45"E
S10	Arinella	42°39'34.66"N	9°26'59.07"E	S10	Ogliastro	42°54'17.91"N	9°22'31.97"E
S11	Etang de Terranzana 1	42°09'18.23"N	9°33'12.54"E	S11	Marina di negro	42°45'37.93"N	9°20'26.81"E
S12	Etang de Terranzana 2	42°09'18.23"N	9°33'12.54"E	S12	Lumio	42°33'55.25"N	8°48'58.01"E
S13	Furiani 1	42°39'19.21"N	9°26'54.09"E	S13	Ersa	42°58'29.37"N	9°21'53.86"E
S14	Borgo	42°55'04.07"N	9°28'32.07"E	S14	Aleria	42°07'09.64"N	9°33'09.14"E
S15	Furiani 2	42°39'12.06"N	9°26'55.56"E	S15	Ile rousse 1	42°38'00.36"N	8°57'01.07"E
S16	Biguglia 1	42°38'11.53"N	9°27'37.12"E	S16	Porto	42°15'49.85"N	8°41'30.66"E
S17	Biguglia 2	42°35'04.55"N	9°28'32.47"E	S17	Coggia	42°05'48.45"N	8°42'35.98"E
S18	Etang de Palo	41°56'58.27"N	9°24'26.99"E	S18	Ile rousse 2	43°37'56.06"N	8°56'51.24"E
S19	Etang d'Urbino	42°03'11.62"N	9°28'25.68"E	S19	Corte (Vallée de la Restonica)	42°17'04.09"N	9°07'13.03"E
S20	Aleria	42°06'13.53"N	9°32'52.47"E	S20	Corte	42°17'54.21"N	9°09'10.16"E
S21	Etang de Graduguigne	41°59'00.72"N	9°26'05.35"E	S21	Urbino	42°03'16.24"N	9°27'55.13"E
S22	Porto vecchio	41°35'01.89"N	9°17'40.44"E	S22	Marina di Fiori	41°24'10.86"N	9°14'45.22"E
S23	Etang de St Giulia 1	41°31'53.32"N	9°16'20.15"E	S23	Uciani	42°03'40.18"N	8°57'48.15"E
S24	Etang de Diana	42°07'35.67"N	9°32'27.20"E	S24	Castagnola	42°35'06.67"N	9°00'11.56"E
S25	Etang de St Giulia 2	41°31'22.39"N	9°16.08.95"E	S25	Corte (Vallée de Tavignano)	42°18'31.74"N	9°08'21.41"E

Tableau A.10 suite

<i>S. cineraria</i>				<i>S. angulatus</i>			
N°	Localités	Coordonnées GPS		N°	Localités	Coordonnées GPS	
		latitudes	longitudes			latitudes	longitudes
S1	Bastia	42°40'48.25"N	9°20'42.94"E	S1	Bastia	42°40'48.25"N	9°20'42.94"E
S2	Ville de Petrabugno	42°42'49.99"N	9°26'18.26"E	S2	Lucciana	43°33'49.09"N	9°31'14.58"E
S3	Centuri	42°57'34.77"N	9°22'03.48"E	S3	Conca	41°44'55.73"N	9°24'09.42"E
S4	Erbalunga	42°46'41.59"N	9°28'43.94"E	S4	Furiani	42°39'05.08"N	9°26'27.87"E
S5	Porticciolo	42°52'39.23"N	9°28'11.35"E	S5	Biguglia	42°37'44.72"N	9°26'17.35"E
S6	Sisco	42°48'36.43"N	9°29'20.18"E	S6	Lecci	41°40'29.39"N	9°21'58.28"E
S7	Santa Severa	42°50'27.87"N	9°28'48.64"E	S7	Moriani	42°23'18.51"N	9°31'50.51"E
S8	Marine de Centuri	42°57'51.04"N	9°20'32.78"E	S8	Ghisonaccia	42°60'48.07"N	9.24'21.43"E
S9	Nonza	42°47'65.56"N	9°20'36.60"E	S9	Migliacciaru	41.59'55.97"N	9°23'47.85"E
S10	Ogliastro	42°47'34.01"N	9°20'20.06"E	S10	Travo	41°57'17.06"N	9°23'37.24"E
S11	Pino	42°54'17.80"N	9°22'23.03"E	S11	Solenzara	41°51'29.96"N	9°23'37.24"E
S12	Marine de Nero	42°51'58.85"N	9°51'58.85"E	S12	Porto Vecchio	41°35'14.57"N	9°17'20.28"E
S13	Ersa	42°58'09.54"N	9°27'20.27"E	S13	Saint Cyprien	41°38'01.55"N	9°20'44.10"E
S14	Minervio	42°34'04.90"N	8°44'55.38"E	S14	Pietracorbara	42°50'15.03"N	9°28'44.90"E
S15	Calvi	42°21'60.67"N	8°44'55.38"E	S15	Sisco	42°48'36.43"N	9°29'20.18"N
S16	Argentella	42°08'48.36"N	8°33'37.09"E	S16	San Martino di Lota	42°43'20.21"N	9°27'18.74"E
S17	Cargese	42°15'47.70"N	8°41'21.31"E	S17	Ville de Petrabugno	42.42'50.80"N	9°25'53.42"E
S18	Porto	42°15'04.20"N	8°37'34.36"E	S18	Figaretta	42°44'48.41"N	9°25'59.29"E
S19	Piana	42°36'55.08"N	8°52'33.17"E	S19	Cardo	42°42'09.69"N	9°25'41.01"E
S20	Algajola	42°36'55.08"N	8°52'33.17"E	S20	Santa Maria di Lota	41°43'15.92"N	9°27'20.46"E

Tableau A.10 suite

		<i>S. cineraria</i>				<i>S. angulatus</i>	
N°	Localités	Coordonnées GPS		N°	Localités	Coordonnées GPS	
		latitudes	longitudes			latitudes	longitudes
S21	Monticello	42°37'59.35"N	8°57'17.92"E	S21	Marine de nero	42°51'58.85"N	9°51'58.85"E
S22	Corbara	42°38'05.31"N	8°54'59.56"E	S22	Saint Florent	42°40'56.06"N	9°18'10.19"E
S23	Revelatta 1	42°34'24.35"N	8°43'32.90"E	S23	Farinole	42°44'13.81"N	9°20'36.60"E
S24	Revelatta 2	42°34'15.22"N	8°43'06.21"E	S24	Pino	42°54'17.80"N	9°22'23.03"E
S25	Lumio	42°36'29.99"N	8°51'39.29"E	S25	Ogliastro	42°47'34.01"N	9°20'20.06"E
S26	Ile Rousse	42°38'03.42"N	8°57'08.05"E	S26	Nonza	42°47'65.56"N	9°20'36.60"E
S27	Ostriconi	42°40'16.28"N	9°03'36.35"E	S27	Monticello	42°37'59.35"N	8°57'17.92"E
S28	Ajaccio	41°53'49.90"N	8°36'39.80"E	S28	Ajaccio	41°55'38.50"N	8°44'21.09"E
S29	Tizzano	41°32'03.54"N	8°51'23.90"E	S29	Lumio	42°36'29.99"N	8°51'39.29"E
S30	Propriano	41°40'28.71"N	8°53'37.24"E	S30	Calenzana	42°30'48.60"N	8°51'20.73"E
S31	Porto vecchio	41°33'33.28"N	9°19'45.37"E	S31	Tizzano	41°32'10.90"N	8°51'21.01"E
S32	Solenzara	41°35'14.57"N	9°17'20.28"E	S32	Ile Rousse	42°38'13.35"N	8°50'12.09"E
S33	Sari solenzara	41°51'29.96"N	9°23'37.24"E	S33	Calvi	42°33'47.74"N	8°45'19.18"E
S34	St Florent 1	42°40'36.15"N	9°18'00.22"E	S34	Porticcio	41°55'38.80"N	8°48'14.79"E
S35	St Florent 2	42°40'50.24"N	9°18'13.77"E	S35	Cargese	42°34'28.17"N	8°48'28.24"E
S36	Farinole	42°44'13.81"N	9°20'36.60"E				
S37	Bonifacio1	41°22'22.87"N	9°10'47.10"E				
S38	Bonifacio2	41°22'22.20"N	9°13'14.73"E				
S39	Sant-Amanza	41°24'20.38"N	9°15'52.51"E				
S40	Pointe de Spérone	41°25'39.45"N	9°15'52.51"E				

Tableau A.10 suite

N°	Localités	<i>S. vulgaris</i>		N°	Localités	<i>S. transiens</i>	
		Coordonnées GPS				Coordonnées GPS	
		latitudes	longitudes			latitudes	longitudes
S1	Corte	42°18'05.61"N	9°09'19.30"E	S1	Pointe de la Petra 1	42°38'26.95"N	8°56'02.37"E
S2	Calvi	42°33'58.22"N	8°45'16.45"E	S2	Pointe de la Petra 2	42°38'38.80"N	8°56'10.35"E
S3	Moneda	42°39'23.67"N	9°03'20.02"E	S3	Algajola	42°36'55.08"N	8°52'33.17"E
S4	Sant'amanza	41°22'09.01"N	9°10'43.37"E	S4	Pointe de la Petra 3	42°38'37.89"N	8°56'03.35"E
S5	Urbinu	42°03'13.80"N	9°28'09.93"E	S5	Pointe de la Petra 4	42°38'41.55"N	8°55'52.85"E
S6	Casatorra	42°34'31.86"N	9°26'16.13"E	S6	Bonifacio	41°22'22.87"N	9°10'47.10"E
S7	Bonifacio	41°23'10.67"N	9°08'56.54"E	S7	Ile-Rousse	42°38'03.42"N	8°57'08.05"E
S8	Uciani	42°03'40.18"N	8°57'48.15"E	S8	Ostriconi	42°40'16.28"N	9°03'36.35"E
S9	Biguglia 1	42°35'58.84"N	9°27'28.79"E	S9	Marine de Centuri	42°57'51.04"N	9°20'32.78"E
S10	Figari	41°29'15.31"N	9°07'45.86"E	S10	Barcaggio	43°00'28.88"N	9°23'29.95"E
S11	Lumio	42°33'55.25"N	8°48'58.01"E	S11	Porto-vecchio	41°33'33.28"N	9°19'45.37"E
S12	Argentella	42°33'22.81"N	8°43'30.38"E	S12	Corbara	42°38'05.31"N	8°54'59.56"E
S13	Furiani 1	42°39'15.30"N	9°26'50.26"E	S13	Porto 1	42°15'47.70"N	8°41'21.31"E
S14	Aleria	42°06'44.44"N	9°32'53.42"E	S14	Porto 2	42°16'03.32"N	8°41'33.65"E
S15	Porto vecchio	41°24'10.86"N	9°14'45.22"E	S15	Cargèse	42°08'48.36"N	8°33'37.09"E
S16	Ponte leccia	42°27'47.82"N	9°12'13.96"E	S16	Seriera	42°16'48.69"N	8°41'21.19"E
S17	Monticello	42°38'01.16"N	8°47'52.61"E	S17	Piana	42°15'04.20"N	8°37'34.36"E
S18	Lama	42°34'02.69"N	9°09'42.96"E	S18	Girolata	42°21'60.67"N	8°44'55.38"E
S19	Sotta	41°32'43.84"N	9°11'47.21"E	S19	Calvi	42°34'04.90"N	8°44'55.38"E
S20	Ghisonaccia	42°00'16.64"N	9°27'24.71"E	S20	Revalatta 1	42°34'24.35"N	8°43'32.90"E
S21	Biguglia 2	42°38'34.44"N	9°27'33.27"E	S21	Revalatta 2	42°34'15.22"N	8°43'06.21"E
S22	Furiani 2	42°39'30.77"N	9°27'01.24"E	S22	Tizzano	41°32'03.54"N	8°51'23.90"E
S23	Propriano	41°40'29.54"N	8°53'38.16"E	S23	Olmeto	41°42'14.27"N	8°49'59.00"E
S24	Cargese	42°06'54.31"N	8°41'23.11"E	S24	Ajaccio	41°53'49.90"N	8°36'39.80"E
S25	Torra	42°32'01.98"N	9°28'22.10"E	S25	Capo di Fenò	41°55'41.41"N	8°37'35.34"E
S26	Fautea	41°42'59.65"N	9°24'03.75"E	S26	Propriano	41°40'28.71"N	8°53'37.24"E
S27	Ajaccio	41°55'58.55"N	8°37'27.10"E	S27	Calcatoggio	42°02'55.12"N	8°44'51.13"E
S28	Bonifacio	41°25'18.53"N	9°06'36.10"E	S28	Coggia	42°04'28.15"N	8°43'09.54"E
S29	Santa Giulia	41°35'16.85"N	9°17'18.52"E	S29	Sagone	42°66'46.58"N	8°41'58.84"E
S30	Borgo	42°34'20.85"N	9°31'14.76"E	S30	Porto Pollo	42°42'30.25"N	8°47'39.43"E

Tableau A.10 suite

N°1 ^a	Localités	Coordonnées GPS	
		latitudes	longitudes
<i>S. inaequidens</i>			
S1	Calvi	42°33'19.44"N	8°47'21.79"E
S2	Arro	42°04'09.57"N	8°47'24.55"E
<i>S. aquaticus</i>			
S1	Bastia	42°42'25.95"N	9°27'21.66"E
S2	Biguglia	42°37'45.85"N	9°27'21.66"E
S3	Porto Vecchio	41°36'43.34"N	9°27'16.80"E
S4	Sant Giulia	41°31'55.59"N	9°16'17.91"E
S5	Borgo	42°35'28.97"N	9°30'01.10"E
S6	Lucciana	42°34'01.35"N	9°30'55.69"E
<i>S. serpentinicola</i>			
S1	Ponte leccia	42°28'30.32"N	9°15'41.89"E
S2	Morosaglia	42°26'87.46"N	9°14'35.88"E
S3	Cavanaggia	42°30'26.63"N	9°15'45.92"E
S4	Lento	42°31'38.52"N	9°17'09.03"E
S5	Bigorno 1	42°31'42.55"N	9°17'35.78"E
S6	Bigorno 2	42°31'56.37"N	9°17'55.68"E
S7	Campitello	42°30'53.87"N	9°17'55.87"E
S8	Murato	42°32'02.28"N	9°17'28.22"E
S9	Volpajola	42°31'40.73"N	9°22'28.48"E
S10	Défilé de l'Inzecca	42°05'46.93"N	9°17'49.28"E
S11	Sampolo	42°06'10.90"N	9°15'34.47"E
S12	Petrosu	42°06'41.85"N	9°18'32.63"E

Annexe 13

Annexe 13: Paramètres optimaux déterminés pour les 35 couples d'énantiomères

Colonnes	βdexsm					βdexsa					Hydrodex-β-3p					Lipodex-E				
	C	Vinj	Vél	Fuite	Cdt	C	Vinj	Vél	Fuite	Cdt	C	Vinj	Vél	Fuite	Cdt	C	Vinj	Vél	Fuite	Cdt
Composés	(mg/ml)	(μl)	(cms-1)	(rapport 1/valeur)	T	(mg/ml)	(μl)	(cms-1)	(rapport 1/valeur)	T	(mg/ml)	(μl)	(cms-1)	(rapport 1/valeur)	T	(mg/ml)	(μl)	(cms-1)	(rapport 1/valeur)	T
limonène	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c	ns	ns	ns	ns	ns
α-pinène	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c	ns	ns	ns	ns	ns
camphène	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c	20	1	2,5	15	c
β-pinène	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
sabinène	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
α-phéllandrène	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
carvone	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c
pulégone	10	1	60	70	a	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c	ns	ns	ns	ns	ns
fenchone	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c	20	1	2,5	15	c
menthone	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
camphre	20	1	70	70	b	20	1	45	15	a	20	1	2,5	15	c	20	1	2,5	15	c
phényléthanol	20	1	45	45	a	20	1	45	15	a	20	1	2,5	15	c	20	1	2,5	15	c
α-terpinéol	20	1	45	45	a	20	1	45	15	a	20	1	2,5	15	c	ns	ns	ns	ns	ns
menthol	20	1	45	45	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
terpinèn-4-ol	20	1	45	45	a	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
bornéol	20	1	45	80	a	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	45	c	20	1	2,5	15	c
lavandulol	20	1	45	70	a	20	1	ns	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
acétate de menthyle	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
trans oxyde de rose	20	1	45	70	b	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
(cis)oxyde de rose	20	1	45	70	b	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
fenchol	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	15	c
citronnelal	20	1	45	15	b	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
cis oxyde de limonène	20	1	45	70	a	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
trans oxyde de limonène	20	1	45	70	a	20	1	45	15	a	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
α-copaène	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	45	a	ns	ns	ns	ns	ns
α-gurjunène	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	45	a	ns	ns	ns	ns	ns
α-funébrène	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	20	1	2,5	45	a	ns	ns	ns	ns	ns
(E)-β-carryophylène	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
α-humulène	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
germacrène-D	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
guaïol	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
α-bisabolol	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
oxyde de caryophylène	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
époxyde d'humulène II	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
(E)-phytol	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
sclaréol	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

Cdt: condition de température; a: 80°C puis 2°C in jusqu'à 140°C puis 5°C/min jusqu'à 210°C

b: isotherme à 100°C pendant 120min

c: 40°C puis 2°C min jusqu'à 140°C puis 5°C/mn jusqu'à 200°C

ns: non séparé

Résumé vulgarisé

La prolifération d'espèces invasives est un problème mondial. Après la pollution et la destruction des habitats, l'introduction d'espèces exogènes est une des principales causes de la disparition de la biodiversité animale et végétale dans le monde. La Corse n'est pas épargnée par le phénomène ; en effet, chaque année nous dénombrons de plus en plus d'espèces végétales introduites, potentiellement envahissantes et dangereuses pour l'écosystème insulaire. Si elles ne sont pas contrôlées, ces plantes peuvent rapidement gagner du terrain et s'installer durablement en raison de leurs facultés d'adaptation à divers écosystèmes.

C'est dans ce contexte que nous sommes intéressés à quatre plantes de la famille des Astéracées considérées comme envahissantes : deux espèces du genre *Xanthium* (*Xanthium italicum* et *X. spinosum*) et deux espèces du genre *Senecio* (*Senecio angulatus* et *S. inaequidens*). L'objectif principal était d'initier une possible voie de valorisation de ces espèces par la production d'huile essentielle ; cela permettrait d'une part de limiter la dissémination et d'autre part, de générer un débouché économique.

Par ailleurs, nous avons étendu ce travail à *Limbarda crithmoides* et à six espèces du genre *Senecio* poussant à l'état spontané en Corse. Une approche chimiotaxonomique réalisée à partir de 180 échantillons d'huiles essentielles du genre *Senecio* a conduit à différencier les espèces dites halotolérantes (*S. aquaticus*, *S. transiens* et *S. cineraria*) des espèces plus « terrestres » (*S. vulgaris*, *S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. serpentinicola* et *S. lividus*). L'étude de la variabilité chimique intraspécifique a permis de mettre en évidence des corrélations entre la composition chimique des huiles essentielles et le polymorphisme des taxons et/ou des facteurs édaphiques. L'étude du genre *Senecio* a également conduit à la caractérisation de deux nouvelles molécules, l'oxyde d'acétoxybisabolène et le 8-acétoxybisabolène 1,9-diol, isolées de l'huile essentielle de *S. transiens* (espèce endémique de Corse).

D'un point de vue plus appliqué, les mesures des activités anti-radicalaires et anticorrosives des huiles essentielles ont démontré le potentiel de certaines espèces comme sources d'anti-oxydants naturels (notamment, *Xanthium italicum* et *X. spinosum*) mais aussi le pouvoir anticorrosif de la cacalohastine, isolée de l'huile essentielle de *S. inaequidens* (espèce invasive).

Riassuntu vulgarizatu

A prulificazione di spezie sparghjerine hè un prublema mundiale. Dopu à a sucichera è a distruzione di i lochi di vita, l'intruduzione di spezie ghjuntitice hè una di e cause maestre di a sparizione di a biodiversità animale è vegetabile in u mondu. A Corsica hè tocca anch'ella da stu fenomenu; di fatti, tutti l'anni si contanu sempre di più spezie vegetabile intrudute, chì ponu esse sparghjerine è pericolose pè l'ecusistema isulanu. S'elle ùn sò ammastrate, ste piante si ponu sviluppà in furia è arrughjunassi da veru per via di e so facultà d'adattamento à i varii ecusistema.

Ghjè in quella urditura ch'è no ci simu interessati à quattru piante di a sterpa di l'Asteraceae cunsiderate cum'è sparghjerine : duie spezie di u generu *Xanthium* (*Xanthium italicum* è *X. spinosum*) è duie spezie di u generu *Senecio* (*Senecio angulatus* è *S. inaequidens*). U scopu maiò era di mette in anda una via pussibile di valurizzazione di quelle spezie per via di a pruduzione d'oliu essenziale ; in prima permetterebbe quessa di restringhje a sparguliera è dopu, d'inghjennà un sboccu economicu.

Emu allargatu per altru issu travagliu à a *Limbarda crithmoides* è à sei spezie di u generu *Senecio* chì crescenu di manera naturale in Corsica. Un'avvicinera chimiotassonomica realizzata à partesi da 180 campioni d'olii essenziali di u generu *Senecio* hà purtatu à fà a sfarenza trà e spezie dette alutolente (*S. aquaticus*, *S. transiens* è *S. cineraria*) è quelle più « terranie » (*S. vulgaris*, *S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. serpentinicola* è *S. lividus*). U studiu di a variabilità chimica intraspecifica hà permessu di mette in risaltu currelazione trà a cumpuntura chimica di l'olii essenziali è u polimorfisimu di i tazzoni è/o di i fattori edafichi. U studiu di u generu *Senecio* hà purtatu dinù à distingue duie mulecule nove, l'ossidu d'acetosibisabolenu è l'8-acetosibisabolenu 1,9-diule, spiccate da l'oliu essenziale di *S. transiens* (spezia endemica di Corsica).

D'un puntu di vista più appiecatu, e misure di l'attività antiradicalaghje è anticurrusive di l'olii essenziali anu dimustratu u potenziale di certe spezie cum'è fonte d'antirughjinaghji naturali (in particolare, *Xanthium italicum* è *X. spinosum*) ma dinù u putere anticurrusivu di a cacaloastina, spiccata da l'oliu essenziale di *S. inaequidens* (spezia sparghjerina).

Abstract

The proliferation of invasive species is a global problem. The introduction of exogenous species is after pollution and habitat destruction a major cause of the disappearance of the worldwide plant and animal biodiversity. Corsica is not spare to the phenomenon and every year there are numerous dangerous species which are introduced to the island ecosystem.

In this study, we have studied four invasive species of Asteraceae (*X. italicum*, *X. spinosum*, *S. angulatus* and *S. inaequidens*) from Corsica. The aim of this study is to initiate a possible valuation pathway of these species by production of their essential oils. For this purpose, we investigated the chemical variability of each essential oil and their antioxidant and anticorrosive activities. Then we have extended our investigations to the others species of *Senecio* genus and to *Limbarda crithmoides*, anciently parented taxa.

GC and GC/MS analysis allowed the identification of 107 and 74 components which accounted for 98.7 and 93.5% of the *X. italicum* and *X. spinosum* essential oils, respectively. Essential oils of *X. italicum* and *X. spinosum* were dominated by hydrocarbon monoterpenes (66.2%) and oxygenated sesquiterpenes (41.5%), respectively. The same metabolomic pathways seem occur for both species during the vegetative cycle of the plant: oxygenated sesquiterpene-production was higher during the flowering stage. Moreover the study of 25 sample oils of *X. italicum* and *X. spinosum* showed that the chemical variability of both essential oils could be linked to morphological characters.

A comprehensive work on the chemical variability of 180 sample oils of *Senecio* was carried out and 251 components were identified. Among them, using mono and bi-dimensional NMR the structures of 8-acetoxabisabolene-1,9-diol and 8-acetoxy-1,9-oxobisabolene, two new components of *S. transiens* essential oil were described for the first time. Corsican *Senecio* species exhibited interspecies chemical variability: the halotolerant *Senecio* species (*S. transiens*, *S. cineraria* and *S. aquaticus erraticus*) were characterized by essential oils dominated by non-terpenic compounds while the so-called “terrestrial” *Senecio* species (*S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. lividus*, *S. vulgaris* and *S. serpentinicola*) exhibited terpenic component-rich oils. The study of intra-species chemical variability highlighted direct correlations between the plant-production of secondary metabolites and the nature of soils on which *S. lividus*, *S. vulgaris* and *S. transiens* grows. Hence essential oil compositions and morphological polymorphism are indirectly related. In the same way, the chemical variability of *S. cineraria* essential oils seems to be linked to the geology of the soils while the oil diversity of the invasive *S. angulatus*, could be linked to the both spots of introduction on Corsica Island. In addition, an original chiral-gas chromatographic method was improved and applied to the main components of the essential oils in order to complement the chemical composition of the *Senecio* sample oils.

Furthermore the originality of Corsican *Limbarda crithmoides* essential was highlighted by the occurrence of two *p*-cymene derivatives, never reported in the related studies from literature. The investigation of 25 Corsican *L. crithmoides* focuses on a direct correlation between the water salinities of the plant locations and the chemical compositions of the essential oils.

Finally the antioxidant activities, anti-free radical and reducing power, were measured on some essential oils of the studied species. Essential oils of the *Xanthium* genus appeared to be most effective. In addition, anticorrosion properties of the essential oils were investigated and the best corrosion inhibiting activity was exhibited by those of *S. inaequidens*. Anticorrosion activity could be attributed to the cacalohastine, a naphthalofuranic component, isolated from the whole essential oil after column chromatography.

DISCIPLINE: Organic and Analytic Chemistry

KEY WORDS: GC-FID, GC/MS, *Xanthium*, *Senecio*, *Limbarda*, Essential oils, Invasive plants, Bisabolene derivatives, Chemical variability, essential oils, antioxidant activity, anticorrosive activity.

Résumé

La prolifération d'espèces invasives est un problème d'ampleur planétaire. Après la pollution et la destruction des habitats, l'introduction d'espèces exogènes est une des principales causes de la disparition de la biodiversité animale et végétale. La Corse n'est pas épargnée par le phénomène et chaque année on dénombre de plus en plus d'espèces végétales potentiellement envahissantes et dangereuses qui introduisent l'écosystème insulaire.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à quatre plantes envahissantes de la famille des Asteracées appartenant aux genres *Xanthium* et *Senecio* (*X. italicum* et *X. spinosum* ainsi que *S. angulatus* et *S. inaequidens*). L'objectif de notre étude est d'initier une possible voie de valorisation par la production d'huile essentielle. Notre étude s'est néanmoins étendue à l'ensemble des espèces du genre *Senecio* et à *Limbarda crithmoides*, espèce anciennement apparentée au genre *Senecio*.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé par CPG et CPG/SM les compositions chimiques des huiles essentielles de *X. italicum* et *X. spinosum* : deux plantes reconnues comme envahissantes. Ainsi, 107 et 74 composés représentant 98,7 et 96,2 % de la composition chimiques ont été respectivement identifiés. L'huile essentielle de *X. italicum* est riche en monoterpènes hydrocarbonés (66,2%), tandis que celle de *X. spinosum* est dominée par des sesquiterpènes oxygénés (41,5%). Des similitudes dans le comportement métabolique ont pu être observées au cours du cycle végétatif des deux espèces : les sesquiterpènes oxygénés sont majoritaires au moment de la floraison. De plus, l'étude de la variabilité chimique réalisée sur 25 échantillons d'huiles essentielles de *X. italicum* et *X. spinosum* a validé une corrélation liée aux caractères morphologiques des plants.

L'étude de la diversité chimique des huiles essentielles du genre *Senecio* a été réalisée à partir de huit espèces poussant à l'état spontané sur l'île. Sur un total de 251 composés répertoriés, l'identification de deux nouvelles molécules l'oxyde d'acétoxybisabolène et le 8-acétoxybisabolène-1,9-diol ont été identifiées dans *S. transiens* après purification et élucidation structurale par RMN mono et bidimensionnelle. L'analyse statistique effectuée à partir de 180 échantillons, a permis de distinguer les espèces dites halotolérantes (*S. transiens*, *S. cineraria* et *S. aquaticus*) riches en composés non terpéniques, des espèces plus « terrestres » (*S. angulatus*, *S. inaequidens*, *S. lividus*, *S. vulgaris* et *S. serpentinicola*) dominées par des composés terpéniques. L'étude de la variabilité chimique intraspécifique de *S. vulgaris*, *S. lividus* et *S. transiens* a permis de mettre en évidence les corrélations entre la composition chimique des huiles essentielles et le polymorphisme des taxons et/ou le biotope. Les caractéristiques pédologiques des sols semblent être à l'origine de la diversité chimique de *S. cineraria* alors que celle de *S. angulatus* est imputable au mode d'introduction de l'espèce qui semble avoir évolué en deux populations chimiques distinctes retrouvées respectivement sur les côtes orientale et occidentale de la Corse. Par ailleurs, l'application de la CPG chirale aux huiles essentielles du genre *Senecio*, nous a conduits à déterminer les proportions énantiomériques de six composés majoritaires (limonène, α -pinène, β -pinène, camphène, sabinène et α -phellandrène). Ainsi, nous avons constaté la dominance d'un énantiomère vis-à-vis de son isomère optique ; ceci soutient l'hypothèse d'un métabolisme commun aux espèces de *Senecio*. En outre, nous avons pu établir l'originalité de l'huile essentielle de *Limbarda crithmoides* de Corse par rapport à celles d'autres origines géographiques. L'étude de la variabilité chimique a permis de démontrer l'influence des teneurs en NaCl (halodépendance de la plante) sur les caractères morphologiques de l'espèce et sur la production des métabolites secondaires (teneurs en *p*-cymène et en oxyde de thymyle et de méthyle).

Enfin, les propriétés antioxydantes des huiles essentielles ont été établies ; il apparaît que *X. italicum* et *X. spinosum* présentent les meilleures activités anti-radicalaires et du pouvoir réducteur. La recherche des principes actifs responsables de l'activité des huiles essentielles de *L. crithmoides* et *S. inaequidens* a permis de mettre en évidence l'implication des phénylpropanoïdes et des alcools terpéniques. L'étude des propriétés anticorrosives a permis de démontrer la forte activité de la cacalohastine (constituant de *S. inaequidens*) dont la nature benzofuranique serait à l'origine de son pouvoir anticorrosif

DISCIPLINE : Chimie Organique et Analytique

MOTS CLES : CPG-DIF, CPG/SM, *Xanthium*, *Senecio*, *Limbarda*, Huiles essentielles, Plantes envahissantes, Dérivés du bisabolène, Variabilité chimique, activité anti-oxydante, activité anticorrosive.
