



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعرييرج
Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A.
كلية علوم الطبيعة والحياة وعلوم الأرض والكون
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers
قسم العلوم البيولوجية
Département des Sciences Biologiques

Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de Master
Domaine Des Sciences de la Nature et de la Vie
Filière : Ecologie et Environnement
Spécialité : Biodiversité et Environnement

Intitulé

Détermination des huiles essentielles des aiguilles
de pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill.)

Présenté par : Malek Houda et Bourahli Maria

Devant le jury :

Président : M^{me} Melouani N MAA (Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi)
Encadrant : M^{elle} Regoui C MAA (Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi)
Examinatrice : M^{me} Baaziz N MCB (Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi)

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Nous remercions le **DIEU**, le tout puissant de nous avoir accordées la santé et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Au terme de ce travail, La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **M^{elle} REGOUI CHELBIA**, pour avoir bien accepté de diriger ce travail, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport Considérable sans lequel ce travail n'aurait pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury: nous vous remercions vivement : **M^{me} MELOUANI. N** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous remercions notre examinatrice : **M^{me} BAAZIZ. N**, Pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les enseignants qui ont participé à notre formation pendant toutes nos années d'étude.

Nos remerciements à l'ensemble de nos amis et camarades étudiants de la promotion **2020** pour leurs aides et leurs encouragements.

Houda et Maria

Dédicaces

Avec Joie, fierté et Respect, je dédie ce mémoire :

*A la fleur qui rehausse et aromatise mes jours, qui garde mes nuits pour que je me rendorme,
à ma très chère mère **Hassina**.*

*A la bougie qui est la source de la lumière de ma vie, qui se fond toujours pour éclairer ma
route, à mon cher père **Hamid**.*

*A mes adorables frères **Ilyes**, **Ayoub**, et **Ishak**.*

*A ma chère sœur **Manel**, pour son encouragement permanent, et son soutien moral.*

*A ma grand-mère **Cherifa**, et mon grand-père **Mehamed**, que dieu les garde pour nous.*

*A mes tantes : **Hayet**, **Hanan**, **Dalila**, **Malika**, **Yasmina**, et **Leila** avec qui j'ai grandi.*

*Et mes oncles **Zaki**, **Seddik** et sa femme **Sara** sans oublier leur petits anges **Maria** et **Yahya***

*A mon fiancé **Fouad**, qui a su de loin m'encourager et me soutenir.*

*A **Rima** la fiancée de mon frère, pour son soutien moral.*

*A ma chère copine, mon binôme et ma jumelle de cœur **Maria**, avec qui je partage ce moment
si précieux.*

*A ma chère amie **Asma**, la petite amie la plus cool du monde.*

A toute ma famille, tantes, cousins et cousines, petits et grands, sans exception.

A tous mes amis, et toute personne que je connais.

A toute la promotion Master II Biodiversité et Environnement 2020.

Houda

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance,

c'est tout simplement que : Je dédie ce travail :

A ma tendre Mère **Salima**, à qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodiguée, avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'elle a consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'elle m'a enseigné depuis mon enfance.

A mon père **Said** qui m'a soutenu tout au long de mes études et qui a toujours veillé sur moi.

A mes chères sœurs : **Souhir** et **Sihem** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères : **NourelIslam**, **Bilel** et sa femme **Zehar Samia** et mes chers petits neveux : **Mouhamed Ayoub**, et **Djad**.

A mes cousines : **Soumia**, **Maria**, **Roumaïssa**, **Yousra**.

A mes tantes, et à Toute ma famille.

A ma chère binôme **Malek Houda** et à toute sa famille.

A mes très chères amis : **Halima**, **Madjda**, **Besma**, **Fouzia**, **Afifa**.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

Maria

Liste des Figures

Figures	Titres	Pages
1	Aire de répartition du pin d'Alep dans la région méditerranéenne (Quezel, 1986 in Bentouati,2006).	4
2	Arbres de pin d'Alep, (Medjana, Nord de Bordj Bou Arréridj) prises par Malek et Bourahli (2020).	5
3	Appareillage utilisé pour l'hydrodistillation des huiles essentielles.	18
4	Rendements en huiles essentielles en fonction de la partie de la plante, (Région de Nedroma) (Fekih ,2014).	25
5	Rendements en huiles essentielles en fonction de la période de récolte (Fekih ,2014).	26
6	Rendements en huiles essentielles en fonction du temps de séchage (Fekih ,2014).	27
7	Relation entre les rendements en huiles essentielles de <i>Pinus halepensis</i> et l'altitude (dans dix zones bioclimatiques différentes en Algérie) (Djerrad et al., 2015).	29

Liste des Tableaux

Tableaux	Titres	Pages
1	Teneur en minéraux des graines (mg/kg) (Rouhou et al., 2006 in Kadari,2012).	13
2	Activité antifongique de l'huile essentielle de <i>Pinus halepensis</i> (Seladji, 2014).	16

TABLE DES MATIERES

Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction	1
CHAPITRE I : Généralités sur le pin d'Alep	
I.1.Présentation de la plante.....	3
I.2.Systématique de l'espèce.....	3
I.3.Aire de répartition du pin d'Alep.....	3
I.3.1. Dans le Monde.....	3
I.3.2. En Algérie.....	4
I.4.Caractères botaniques du pin d'Alep.....	4
I.5. Ecophysiologie.....	5
I.5.1. Maturité et période de germination des graines.....	5
I.5.2. Plasticité écologique.....	6
I.6.Intérêt économique de l'espèce.....	7
I.7.Productivité du pin d'Alep en Algérie.....	7
CHAPITRE II : Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction	
II.1. Définition.....	8
II.2. Historique.....	8
II.3. Localisation et lieu de synthèse.....	8
II.4. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles.....	9
II.5. Composition chimique des huiles essentielles.....	9
II.5.1.Composés terpéniques	9
II.5.2. Composés aromatiques.....	10
II.5.3. Composés d'origines diverses	10
II.6. Utilisations.....	10
II.7. Rôle des huiles essentielles.....	11
II.7.1. Rôle écologique.....	11
II.7.2. Rôle dans la plante.....	11
II.8. Paramètres influençant la composition quantitative et qualitative des huiles essentielles.....	11
II.8.1. Facteurs intrinsèques.....	12
II.8.2. Facteurs extrinsèques.....	12

II.9. Huile de pin.....	12
II.9.1. Composition Chimique.....	12
II.10. Métabolites du pin d'Alep.....	13
II.10.1. Métabolites primaires.....	13
II.10.2. Métabolites secondaires.....	13
II.10.2.1. Composés phénoliques.....	13
II.10.2.2. Composés terpéniques.....	14
II.10.2.3. Composés azotés.....	14
II.11. Intérêts thérapeutiques.....	15
II.11.1. Affection gastro-intestinale.....	15
II.11.2. Suppression de l'appétit.....	15
II.11.3. Maladies cardio-vasculaires.....	15
II.11.4. Activité antioxydante.....	15
II.12. Intérêts biologiques.....	15
II.12.1. Activité antimicrobienne.....	15
II.12.2. Activité antifongique.....	16
II.12.3. Activité allélopathique.....	16
II.13. Matière végétale.....	17
II.13.1. Récolte.....	17
II.13.2. Séchage	17
II.13.3. Détermination de l'humidité.....	17
II.14. Méthodes d'extraction des huiles essentielles.....	18
II.14.1. Méthodes conventionnelles.....	18
II.14.1.1. Entraînement à la vapeur d'eau.....	18
II.14.1.2. Hydrodistillation.....	18
II.14.1.3. Extraction par solvant.....	19
II.14.1.4. Extraction par Soxhlet.....	19
II.14.1.5. Enfleurage.....	19
II.14.2. Nouvelles méthodes.....	19
II.14.2.1. Extraction par CO2 supercritique.....	19
II.14.2.2. Extraction assistée par micro-ondes.....	20
II.15. Analyse des huiles essentielles des Pinus par CPG et CPG/SM.....	20
II.15.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	20

II.15.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM).....	20
II.16. Détermination des rendements en huiles essentielles.....	21
II.16.1. Densité.....	21
II.16.2. Indice de réfraction.....	22

CHAPITRE III : Analyse bibliographique

Analyse bibliographique.....	23
Conclusion.....	31
Références bibliographiques	
Annexes	



INTRODUCTION

Introduction

Les plantes médicinales, constituent un composant fondamental pour l'avenir du système de santé dans le monde, elles possèdent des propriétés médicamenteuses qui ont souvent une réelle efficacité contre différentes maladies, elles sont donc une matière première naturelle servant à la fabrication des médicaments. Le pin d'Alep est l'une de ces plantes médicinales la plus répandue en Algérie (**Sofowor,2010 in Maameri et Baghdali,2019**).

Au cours des dernières années, un intérêt croissant pour l'utilisation des différentes parties de la plante médicinale (feuille, tige, fruit, graines...etc.) a été observé dans différents domaines non seulement dans le domaine médical mais surtout dans les industries agroalimentaires (**Benaissa, 2011 in Maameri et Baghdali,2019**).

Les métabolites secondaires végétaux, tels que les huiles essentielles, ont été largement étudiés pour leurs activités biologiques en raison de leur utilisation dans les industries pharmaceutiques (**Daferera et al., 2000**). En outre, il a été rapporté que l'utilisation d'antioxydants naturels peut protéger des effets néfastes des radicaux libres induits dans le corps humain (**Niki, 2012 in Lanseur ,2017**), dans ce contexte les huiles essentielles et leurs composants ont été intensivement criblés pour leurs activités antioxydantes dans les industries alimentaires, en raison de leur statut de sécurité relative et de leur large acceptation par les consommateurs (**Mothana et al., 2012 in Lanseur ,2017**). Parallèlement à ce criblage intense, divers travaux ont démontré que la composition chimique des huiles essentielles et leurs activités biologiques dépendent des facteurs physiques comme la température, la pression atmosphérique, la vitesse du vent, l'augmentation des précipitations et l'altitude.

De plus, d'autres études ont signalé une forte variabilité dans la composition chimique des huiles essentielles, qui était principalement corrélée à la variation géographique aux conditions environnementales et agronomiques (**Moghtader et Afzali, 2009 in Lanseur ,2017**), ainsi qu'au stade phénologique des plantes (**Ruberto et Baratta, 2000**), au moment de la récolte et à la méthode d'extraction (**Djouahri et al.,2013 in Lanseur ,2017**).

Les Pinus produisent une grande variété de métabolites secondaires : tels que les phénols, terpènes, tanins, flavonoïdes, coumarines et d'autres métabolites secondaires, qui sont souvent dotés d'intérêts thérapeutique et biologique (**Wang et Weller,2006 in Behih, et Ben Amrouche, 2017**).

Introduction

Les propriétés médicinales et aromatiques des composés chimiques (par exemple la térébenthine, les résines et l'huile essentielle...) du pin en font l'une des plantes les plus populaires de toute la civilisation. Le pin est également largement utilisé dans la pratique thérapeutique traditionnelle dans le monde et a une importance économique (**Dob et al., 2007**).

Dans le bassin nord de la Méditerranée, *Pinus halepensis* est une espèce pionnière et expansionniste qui colonise les terres agricoles abandonnées caractérisées par une biodiversité élevée. En raison de sa richesse en métabolites secondaires, elle peut jouer un rôle important dans la succession végétale à travers plusieurs processus. Par exemple, les composés secondaires (terpénoïdes et / ou composés phénoliques) peuvent affecter les symbiotes racinaires et la qualité du site, en interférant avec la décomposition, la minéralisation et l'humification (**Fernandez et al., 2008**).

Cette espèce peut inhiber l'établissement des semis de diverses espèces dans les peuplements de pins, suggérant la nature allélopathique de la litière, des lixiviats foliaires et / ou des exsudats racinaires (**Fernandez et al., 2008**).

Cette étude est une synthèse bibliographique dans laquelle nous apportons trois chapitres :

- ✓ Le premier aborde des généralités sur le pin d'Alep.
- ✓ Le deuxième est consacré à l'étude bibliographique sur les huiles essentielles, leur Localisation, leur lieu de synthèse et leur intérêt thérapeutique, et les principales méthodes d'extraction et d'analyse, afin de mettre en lumière les différentes caractéristiques des huiles essentielles et leur usage.
- ✓ Le troisième chapitre présente une analyse bibliographique des études établies sur les huiles essentielles de pin d'Alep.

Enfin, cette étude s'achèvera par une conclusion générale.



CHAPITRE I
Généralités sur le pin
d'Alep

Chapitre I Généralités sur le pin d'Alep

I.1.Présentation de la plante :

Le pin d'Alep ou *Pinus halepensis* est un conifère de la famille des Pinacées, il fût décrit par le botaniste écossais **Philip Miller** en **1768**.

L'identification de l'espèce se base sur les critères suivants (**Nahal, 1986 in Bouguenna, 2011**) :

- ✓ Cône largement pédonculé et réfléchi vers la base du rameau.
- ✓ Feuilles très fines, inférieures à 1 mm, molles, très finement serrutées sur les bords, 5 à 10 cm de long ; réunies par deux, rarement par trois dans une gaine ; groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux ; leur couleur est vert jaunâtre.
- ✓ Cônes isolés ou par paires, rarement verticillés ; écusson de l'écaille portant au centre un ombilic relevé et muni d'un petit mucron saillant ; graine à aile allongée et droite des deux côtés.

I.2.Systématique de l'espèce :

Selon **Nahal (1962 in Athmani et Masmoudi, 2008)**, le pin d'Alep est l'essence caractéristique de l'étage bioclimatique méditerranéen semi- aride, il appartient à :

- **Embranchement** : Spermaphytes.
- **Sous embranchement** : Gymnospermes.
- **Classe** : Conifères.
- **Ordre** : Coniférales.
- **Sous ordre** : Abiétales.
- **Famille** : Pinacées.
- **Genre** : *Pinus*.
- **Sous genre** : *Eupinus*.
- **Espèce** : *Pinus halepensis* Mill.

I.3.Aire de répartition du pin d'Alep :

I.3.1. Dans le monde :

Le pin d'Alep est largement répandu sur l'ensemble du pourtour du bassin méditerranéen (**Barbero et al, 1998 in Rathgeber ,2002**).

L'aire de répartition du pin d'Alep est limitée au bassin méditerranéen et occupe plus de 3,5 millions d'hectares (**Quezel, 1986 in Bentouati,2006**) (Fig.01).

Chapitre I Généralités sur le pin d'Alep

Il est bien représenté dans les massifs montagneux du Maghreb, en Espagne Orientale, dans les îles Baléares et en Provence pour la partie occidentale du bassin méditerranéen (Quezel et Barbero, 1992 in Rathgeber ,2002).

Le pin d'Alep se développe essentiellement dans les étages thermo et méso-méditerranéen, mais on peut le rencontrer depuis le littoral jusqu'à plus de 2000 m d'altitude au Maroc (Quezel et Barbero 1992 in Rathgeber ,2002).

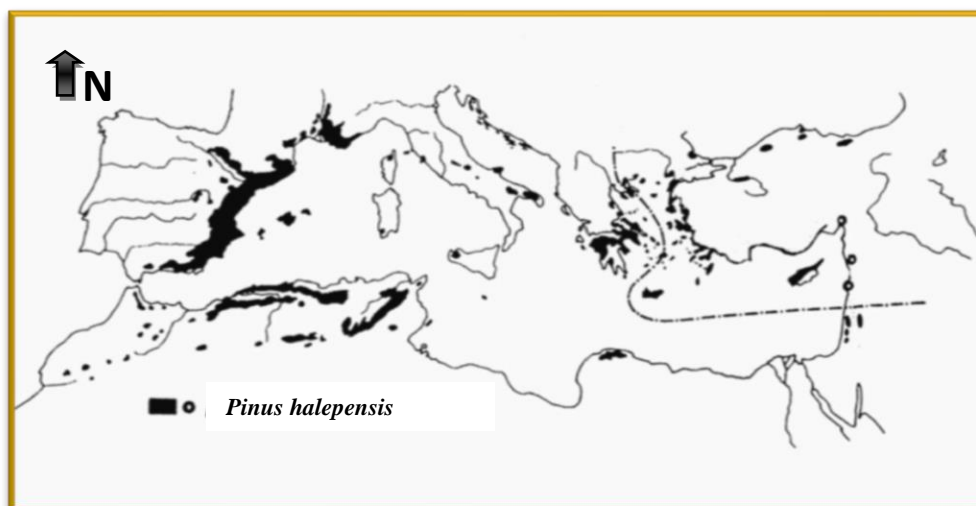


Figure.01 : Aire de répartition du pin d'Alep dans la région méditerranéenne (Quezel, 1986 in Bentouati,2006).

I.3.2. En Algérie :

Le pin d'Alep est fréquent surtout sur les massifs du tell littoral et l'Atlas saharien, Il s'étend à lui seul sur près de 850.000 ha, il occupe 37% de la surface effectivement boisée de l'Algérie (Zenzen, 2016 in Laleg ,2017).

Le pin d'Alep présente de vastes peuplements en oranais (Sidi-belabbès, Saïda, Tlemcen, Tiaret) dans l'Algérois (Médéa, Boughar, Monts des Bibans), sur l'Atlas saharien (Monts des Ouled Nail) et dans le sud Constantinois (Aurès, région de Tébessa) (Boudy,1955 in Laleg ,2017).

I.4.Caractères botaniques du pin d'Alep :

C'est un arbre forestier résineux de deuxième grandeur qui peut parfois atteindre les 30 mètres de hauteur est souvent penché et peu droit avec une cime écrasée, irrégulière et claire mais ses branches sont assez étalées (Boutchiche et Boutrigue, 2016 in Abdellaoui et Debih ,2019) (Fig.02).

Chapitre I Généralités sur le pin d'Alep



Figure.02 : Arbres de pin d'Alep, (Medjana, Nord de Bordj Bou Arréridj) prises par **Malek et Bourahli (2020)**.

Les Caractéristiques botanique de pin d'Alep sont :

L'écorce : riche en tannin, est d'abord lisse de couleur argentée puis devient crevassée avec des écailles de couleur gris-brunâtre (**Boutchiche et Boutrigue, 2016**).

Les Feuilles : très fines, inférieures à 1 mm, molles, très finement serrutées sur les bords, 5 à 10 cm de long ; réunies par deux, rarement par trois dans une gaine ; groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux ; leur couleur est vert jaunâtre (**Nahal, 1962 in Boutchiche et Boutrigue, 2016**).

Les Rameaux : sont d'un vert clair, puis gris clair, assez fins. Ils sont polycycliques car cet arbre fait souvent une seconde pousse la même année. Les bourgeons sont non résineux, ovoïdes, aigus, bruns avec des écailles libres frangées de blanc (**Kadik, 1987 in Boutchiche et Boutrigue, 2016**).

Les Cônes : sont gros d'une taille de 6 à 12 cm avec un pédoncule épais de 1 à 2 cm, ils sont souvent isolés et réfléchis. Ils sont pourpres puis brun lustré avec des écussons aplatis, persistant plusieurs années sur l'arbre (**Boutchiche et Boutrigue, 2016**).

Les graines : sont de petite taille de 5 à 7 mm à aile longue, brun gris sur une face et gris moucheté de noir sur l'autre (**Kadik, 1987 in Boutchiche et Boutrigue, 2016**).

La résine : L'arbre de pin d'Alep peu produire également de la résine grâce à une opération appelée Gemmage. Cette opération consiste à « blesser » le tronc de l'arbre de pin d'Alep pour que ce dernier envoie de la résine afin de cicatriser cette blessure (**Venet, 1986 in Boutchiche et Boutrigue, 2016**).

I.5. Ecophysiologie :

I.5.1. Maturité et période de germination des graines :

Chapitre I Généralités sur le pin d'Alep

Les cônes mûrissent au cours de la deuxième année et laissent le plus souvent échapper leurs graines au cours de la troisième année (**Nahal, 1962 in Rathgeber ,2002**).

La dissémination naturelle des graines a lieu entre la fin du mois d'août et la fin du mois d'octobre. Le cône doit avoir subi de fortes chaleurs, qui détruisent les joints de résine entre les écailles, pour pouvoir s'ouvrir (**Francelert, 1970 in Rathgeber ,2002**). En outre, la germination peut avoir lieu, soit à la fin de l'automne, soit au début du printemps (**Calamassi, et al. 1984 in Rathgeber ,2002**).

Le pin d'Alep fructifie dès l'âge de 10 à 12 ans, mais les graines qu'il produit ne sont aptes à germer que lorsqu'il atteint l'âge de 18 à 20 ans (**Nahal, 1962 in Rathgeber ,2002**).

D'après **Nahal (1962 in Rathgeber ,2002)**, 100 kg de cônes produisent à peu près 50 kg de graines ailées, 1 kg de graines comptant environ 50.000 graines. De plus les graines conservent leur pouvoir germinatif pendant au moins deux ans.

I.5.2. Plasticité écologique :

Le pin d'Alep pousse dans des zones où les précipitations annuelles sont comprises entre 200 et 1500 mm, La pluviométrie ne semble pas être un facteur déterminant de la répartition de l'espèce, même si c'est entre 350 et 700 mm de précipitations annuelles qu'elle présente son développement optimal (**Quezel, 1986 in Bouguenna, 2011**).

Un des facteurs climatiques majeurs limitant l'expansion du pin d'Alep est la température. On le rencontre dans des gammes de températures moyennes annuelles allant de 11 à 19°C, ce qui correspond à peu près à des moyennes des minima du mois le plus froid comprises entre -2 et +6 °C. Le pin d'Alep peut supporter des froids accidentels de -15 à -18 °C, à condition qu'ils restent exceptionnels et de courte durée (**Nahal, 1962 in Rathgeber ,2002**).

Il pousse sur des substrats tels que la marne, le calcaire, les schistes ou les micaschistes ; on ne le trouve par contre pas sur les granites ou les gneiss. En fait, le pin d'Alep semble indifférent à la nature de la roche-mère, mais semble s'installer préférentiellement sur les substrats meubles ou friables (**Loisel, 1976 in Rathgeber ,2002**).

On trouve également le pin d'Alep sur des sols très variés qui vont des lithosols (recolonisation d'éboulis par exemple) aux sols évolués profonds (recolonisation de terrasses par exemple). Si la profondeur du sol est directement corrélée au niveau de

Chapitre I Généralités sur le pin d'Alep

production des peuplements, il n'existe par contre pas de relation entre cette profondeur et la présence ou l'absence de pin d'Alep (**Abbas et al., 1985 a, b in Rathgeber ,2002**).

I.6.Intérêt économique de l'espèce :

Le pin d'Alep est considéré comme l'espèce la plus utilisée pour le reboisement en Algérie (**bentouati et Bariteau ,2005**). Le bois de pin d'Alep peut être utilisé, après élimination de la résine, pour la fabrication de la pâte à papier (**Nahal, 1962 in Soltani, 2016**).

Actuellement, il est utilisé pour la confection de caisses et de charpentes, c'est aussi un bon bois de chauffage. Il était utilisé par les scieurs pour faire de la palette et de l'emballage et notamment des carrelets, pièces d'assemblage de cageots utilisant largement du bois déroulé (**Bedel, 1986 in Laleg ,2017**).

Le pin d'Alep donne environ 3 Kg de résine (la gemme) par arbre et par an. La gemme pure contient 20 à 24 % d'essence de térébenthine et 75 à 80 % de cellophane. Cette gemme a aussi des usages médicaux (**Kadik, 1987 in Laleg ,2017**).

Les bourgeons de pin, très résineux, ont aussi une utilisation médicinale, comme balsamiques et diurétiques, transformés notamment en sirops et pastilles (**Zenzen, 2016 in Laleg ,2017**).

Ecologiquement, *Pinus halepensis* est l'espèce forestière la plus importante dans de nombreux pays méditerranéens. elle est utilisée généralement dans des programmes de reboisement des sols dégradés (**Maestre et Cortina, 2004 in Behih, et Ben Amrouche, 2017**), cas de la « ceinture verte » dans le sud de l'Algérie, où 1 million d'hectares ont été plantés il y a plus de 20 ans, son bois est utilisé en construction, industrie, menuiserie, bois et pâte à papier, pour l'étayage des mines, la construction navale et la charpenterie (**Lahouati, 2000 in Behih et Ben Amrouche, 2017**).

I.7.Productivité du pin d'Alep en Algérie :

Selon **Kadik (1987 in Laleg ,2017)**, la productivité du pin d'Alep varie suivant les étages climatiques, pour :

- Le Littoral et sub littoral : Production supérieure à 4 m³ /ha/an.
- Le Tell : de 2 à 4 m³ /ha/an.
- La zone Sub-saharienne :de 1 à 2 m³ /ha/an.



CHAPITRE II

Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.1. Définition :

Le terme huiles essentielles, également appelées huiles volatiles ou huiles éthérées, est utilisé pour désigner les extraits de plantes aromatiques. Il s'agit d'un mélange de nombreux composants tels que les terpènes, les amines, le soufre, les composés halogénés (chez les algues marines), les hydrocarbures non terpéniques, et d'autres (les acides, les alcools, les aldéhydes, les phénols, etc.) **(Ramawat et Mérillon, 2013 in Bouyahyaoui ,2017).**

II.2. Historique :

Les huiles essentielles ont été utilisées tout au long de l'histoire pour une grande variété d'applications de bien-être. Il semble que les égyptiens étaient les premiers à utiliser les huiles essentielles aromatiques dans la pratique médicale, soins de beauté, préparation des aliments, et cérémonies religieuses. Encens, bois de santal, de la myrrhe et de la cannelle ont été considérés comme des marchandises très précieuses, parfois échangées contre de l'or. Par ailleurs, les Grecs utilisaient des huiles essentielles dans leurs pratiques de massage thérapeutique et de l'aromathérapie. Les romains puis les chinois et les indiens ont également utilisé des huiles aromatiques pour promouvoir la santé et l'hygiène personnelle. Les Perses ont commencé à affiner les méthodes de distillation pour extraire les huiles essentielles des plantes aromatiques. Les extraits d'huiles essentielles ont été utilisés à travers les âges sombres en Europe pour leurs propriétés antibactériennes et odorantes **(Buckle, 1997 in Bouyahyaoui ,2017).**

II.3. Localisation et lieu de synthèse :

Dans la plante, les huiles essentielles peuvent être stockées dans des cellules spécialisées des plantes, généralement des cellules sécrétrices ou des conduits (les conduits à résine), des glandes ou trichomes (poils glandulaires) et peuvent être extraites des feuilles, fleurs, bourgeons, graines, fruits, racines, bois ou de l'écorce des plantes **(deschepper, 2017).**

La synthèse de ces huiles se fait par l'intermédiaire des structures histologiques spécialisées situées généralement sur la surface de la plante (les poils, les canaux et les poches sécrétrices) **(deschepper, 2017) .**

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.4. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles :

Les huiles essentielles forment un groupe très homogène en ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques qui sont les suivantes (**Bruneton, 2005 in Toumache et Cherad,2019**) :

- Elles sont généralement liquides à température ambiante.
- Elles n'ont pas le toucher gras et onctueux des huiles fixes.
- Elles sont volatiles et rarement colorées.
- Elles sont solubles dans les alcools à titre alcoométrique élevé et dans la plupart des solvants organiques mais peu solubles dans l'eau.
- Elles sont douées d'un pouvoir rotatoire puisqu'elles sont formées principalement de composés asymétriques.
- Les huiles essentielles sont très altérables, sensibles à l'oxydation et ont tendance à se polymériser donnant lieu à la formation de produits résineux.

II.5. Compositions chimiques des huiles essentielles :

La composition chimique d'une huile essentielle est très complexe (**Bruneton, 2005 in Toumache, et Cherad,2019**). En effet, le nombre de composés isolés au sein des huiles essentielles est d'environ un millier et il en reste encore beaucoup à découvrir.

II.5.1. Composés terpéniques :

Selon **Bruneton (2005 in Toumache et Cherad,2019)** : Les terpènes doivent leur nom à Kekulé (ter=térébenthine;pène=pin). Ce sont des composés formés de l'assemblage de deux ou plusieurs unités isopréniques (2-méthylbuta-1,3diène), unité composée de cinq carbones isopréniques, seuls les terpènes les plus volatils dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée (monoterpènes et sesquiterpènes) sont rencontrés dans la composition des huiles essentielles :

- **Monoterpènes (composés en C10)** : Ce sont des hydrocarbures volatils présents dans la quasi-totalité des huiles essentielles ; ils peuvent être acycliques (Myrcène, Ocimène), monocyclique (p-Cymène, Terpinène) ou bicyclique (Camphène, Sabinène, Pinènes, 3-Carène) .
- **Sesquiterpènes (composé en C15)** : Ils sont constitués de trois éléments isopréniques, disposés de façon à donner des structures monocycliques ou polycycliques.

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.5.2. Composés aromatiques :

Les huiles essentielles renferment aussi des composés odorants (phényl-propanoïdes) dont la biogénèse est différente de celle des terpènes, Parmi ces divers composés aromatiques, on peut citer : Les aldéhydes (anisiques, cuminique, cinnamique), Les phénols et éthers (thymol, eugénol, anéthol), Les coumarines (bergapteine, ombellifèrone) **(Bruneton, 2005 in Toumache et Cherad,2019)**.

II.5.3. Composés d'origines diverses :

Selon le mode de récupération utilisé, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînaibles lors de l'hydrodistillation : acides, aldéhydes, esters acycliques et lactones **(Bruneton , 2005 in Toumache et Cherad,2019)**.

II.6. Utilisations :

Les huiles essentielles interviennent dans la fabrication des produits alimentaires (jus de fruits, crèmes glacées, bonbons, etc...), des produits d'hygiène et de beauté, des parfums et autres produits de désinfection. Les huiles essentielles sont utilisées également pour leurs différentes propriétés et effets thérapeutiques divers **(deschepper, 2017)** :

- a) Les effets anti-infectieux ; notamment sur les souches résistantes à des antibiotiques récents. Parmi ces molécules antibactériennes les plus puissantes, nous pouvons citer : le carvacrol, le thymol, l'eugénol, le géraniol, le linalol, le térapineol, le menthol, etc.
- b) Des effets calmants et antispasmodiques ; les aldéhydes (citrinal de la verveine,...), les esters (salicylate de méthyle,...) .
- c) Des effets antiparasitaires ; surtout les phénols.
- d) Des effets anti-inflammatoires ; selon le type de douleurs, on peut utiliser des esters, des alcools (menthol) ou des aldéhydes (cuminal).
- e) Les huiles essentielles possèdent aussi des propriétés antioxydantes, expectorantes, diurétiques, et antifongiques.
- f) Elles possèdent également des propriétés insecticides et insectifuges.

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.7. Rôle des huiles essentielles :

II.7.1. Rôle écologique :

Les huiles essentielles jouent un rôle important, elles protègent la plante des microorganismes et des insectes nuisibles ainsi que des herbivores. Leurs composants réagissent comme donneurs d'hydrogène dans la réaction d'oxydoréduction (**Roger, 1997 in Belkacemi et Mokhtari,2019**). Parmi ces composants, il y a les terpénoïdes qui possèdent un rôle écologique lors des interactions végétales, comme inhibiteur de la germination et aussi lors des interactions végétal-animal, comme agent de protection contre les prédateurs tels que les insectes (**Roger et Hamraoui ,1997**).

II.7.2. Rôle dans la plante :

Les travaux de **Croteau** en (1977) puis ceux de **Croteau et Hooper** en (1978) ont montré que, bien qu'étant des produits du métabolisme secondaire, les composants volatils auraient en fait un rôle de mobilisateur d'énergie lumineuse et de régulateur thermique au profit de la plante (**Randrianarivelo, 2010**). Certains terpènes jouent un rôle important et varié dans la relation des plantes avec leur environnement (**Roger et Hamraoui ,1997**), ainsi le 1,8-cinéole et le camphre inhibent la germination des organes responsables de la prolifération des infections ou la croissance des agents pathogènes issus de ces organes (**Razafindrakoto, 1988 in Randrianarivelo, 2010**).

Pour certains auteurs, les huiles essentielles constitueraient « les déchets » du métabolisme cellulaire de la plante (**Salle, 1991 in Randrianarivelo, 2010**) pour d'autres, elles serviraient à attirer les insectes pour permettre la fécondation ou alors à les éloigner de la plante. L'attrait des insectes pour les plantes à fleurs en vue de la pollinisation est également crédité aux huiles essentielles que ces plantes contiennent (**Randrianarivelo, 2010**).

Les huiles essentielles constitueraient enfin un moyen de défense de la plante vis-à-vis des prédateurs, tels que les microorganismes (bactéries et champignons) et les herbivores (**Sadou et al., 2013 ; Amri et al.,2013**).

II.8. Paramètres influençant la composition quantitative et qualitative des huiles essentielles :

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

Le rendement et la composition chimique des huiles essentielles varient d'une espèce à une autre. Cette variabilité peut être liée à des facteurs intrinsèques et extrinsèques :

II.8.1. Facteurs intrinsèques :

Les principaux facteurs intrinsèques qui influencent la composition et le rendement des huiles essentielles sont : L'influence du stade végétatif (**Aprotosoie et al., 2010 in Jdidi ,2015**) ; L'organe de la plante (**Chowdhury et al., 2009 in Jdidi ,2015**) ; Les hybridations, les facteurs de mutation, la polyploïdie (**Aprotosoie et al., 2010 in Jdidi ,2015**) ; et le polymorphisme chimique « chimiotypes ou formes physiologiques » (**Belyagoubi, 2006 in Jdidi ,2015**).

II.8.2. Facteurs extrinsèques :

Les conditions environnementales notamment la température, la lumière, la pluviométrie et les conditions édaphiques agissent sur la composition chimique des plantes aromatiques et médicinales (**Bruneton, 1999 ; Aprotosoie et al.,2010 in Jdidi ,2015**).

Les conditions culturales telles que les techniques de récolte, la date de semis, l'emploi d'engrais, les traitements phytosanitaires influencent également la composition et le rendement des huiles essentielles (**Aprotosoie et al., 2010 in Jdidi ,2015**).

II.9. Huile de pin :

II.9.1. Composition Chimique : L'huile de pin est riche en vitamines essentielles ainsi qu'en substances macroéléments qui ont un pouvoir nutritif.

Comme vitamines on peut citer : **E** et **F**, connues pour leur haut niveau physiologique et propriétés antiacides, **B1**, **B2** , **B3** et vitamine pro **A** (bêta-carotène) et d'autres caroténoïdes (**Stephen 2004 ; Kissileff et al.,2003 in Kadari,2012**).

Dans cette huile il y a aussi des microéléments comme le magnésium, zinc, fer , cuivre, iode, calcium, phosphore, manganèse, cobalt et une grande quantité d'acides gras polyinsaturés. Ces éléments, qui ont un effet bénéfique pour la santé, sont fortement présents dans les graines de *Pinus halepensis*, comme le montre le tableau 01 (**Rouhou et al., 2006 in Kadari,2012**).

L'huile de pin contient également jusqu'à 5% de substances azotées, dont 90% sont les acides aminés, parmi lesquels 70% sont des acides aminés essentiels (**Stephen 2004, Kissileff et al.,2003 in Kadari,2012**).

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

Tableau.01 : Teneur en minéraux des graines (mg/kg) (Rouhou et al., 2006 in Kadari,2012).

Elément	Potassium	Magnésium	Calcium	Phosphore	Sodium
<i>Pinus halepensis</i>	6171±12.0	3303±9.8	1167±4.9	568±0.8	69.6±0.1
Elément	Fer	Cuivre	Zinc	Manganèse	
<i>Pinus halepensis</i>	271±1.8	22.5±0.1	134.9±0.4	51.3±0.1	

II.10. Métabolites du pin d'Alep :

Le pin d'Alep est très riche en métabolites primaires, secondaires, oligo-éléments et source non négligeable d'oméga 3, ce qui lui confère d'être l'objet de plusieurs études phytothérapeutiques dans le but d'identifier ces principes actifs (Maameri et Baghdali,2019).

II.10.1. Métabolites primaires :

Le métabolisme primaire des graines de *Pinus halepensis* représente tous les processus de bases, comme la croissance ou la respiration qui sont vitaux pour la plante (la machinerie moléculaire de la cellule). Les métabolites primaires sont localisés dans toutes les parties de l'organisme avec de grandes quantités, (acides nucléiques, protéines, lipides et hydrates de carbone) (Diallo et al., 2004 in Maameri et Baghdali,2019).

II.10.2. Métabolites secondaires :

Les métabolites secondaires, ayant une répartition limitée dans l'organisme de la plante, ils sont nécessaires à sa défense contre les agressions extérieures. Cependant, ce sont des composés très hétérogènes tant par leur composition que par leur structure (Epifano et al.,2007 in Maameri et Baghdali,2019).

Parmi les principales familles de métabolites secondaires retrouvées dans les graines de *Pinus halepensis*., On distingue :

II.10.2.1. Composés phénoliques :

Le terme « composés phénoliques végétaux » englobe les phénols simples, les acides phénoliques, les coumarines, les flavonoïdes, les stilbènes, les tannins, les saponines, les phytostérols et les lignanes (Stalikas, 2007 in Maameri et Baghdali,2019).

Les composés phénoliques possèdent les propriétés suivantes :

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

- **Antioxydantes :** Les plantes représentent une source très riche et renouvelable d'antioxydants naturels (**Ribeiro et al.,2001 in Maameri et Baghdali,2019**). Un antioxydant est une molécule qui diminue ou empêche l'oxydation d'autres substances chimiques (**Ribeiro et al.,2001 in Maameri et Baghdali,2019**).
- **Anti-inflammatoires :** Les polyphénols possèdent des propriétés anti inflammatoires, capables de moduler le fonctionnement du système immunitaire par inhibition de l'activité des enzymes qui peuvent être responsables des inflammations, ils peuvent aussi moduler l'adhésion des monocytes durant l'inflammation athérosclérotique en inhibant l'expression des médiateurs inflammatoires (**González-Gallego et al., 2007 in Maameri et Baghdali,2019**).
- **Anticancéreuses :** Des recherches expérimentales suggèrent que les composés phénoliques sont parmi les substances susceptibles de retarder voire d'empêcher l'apparition de certains cancers par l'intervention de plusieurs mécanismes (**Ren et al., 2003 in Maameri et Baghdali,2019**).
- **Antivirales :** les activités antivirales des composés phénoliques agissent contre les virus (le virus d'influenza, HIV-1, HIV-2) par leurs effets sur les enzymes responsables de leur réplication (**Bylka et al.,2004 in Maameri et Baghdali,2019**).
- **Antiallergiques :** Les flavonoïdes inhibent les enzymes responsables de la libération de l'histamine et d'autres substances endogènes qui causent l'asthme (**Marfak, 2003 in Maameri et Baghdali,2019**).

II.10.2.2. Composés terpéniques :

Les terpénoïdes représentent le groupe le plus âgé des petits produits moléculaires synthétisés par les plantes (en faible quantité). Ils sont des hydrocarbures naturels, de structure moléculaire construite d'un monomère à 5 carbones appelé « isoprène » avec une ou plusieurs fonctions chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide, lactone) (**Lamarti et al.,1994 in Benaissa , 2011**).

II.10.2.3. Composés azotés :

Les composés azotés sont assimilés essentiellement sous forme d'acides aminés et de protéines dans les graines. Le stockage et la remobilisation de l'azote sont importants pour la production de graines et pour le contenu de ces graines en azote. Ce contenu déterminera la capacité de germination et la survie des nouvelles générations (**Masclaux-Daubresse et al., 2010 in Maameri et Baghdali,2019**).

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.11. Intérêts thérapeutiques :

Plusieurs études visant à évaluer le potentiel biopharmaceutique de différentes espèces de pins ont été rapportées dans la littérature. Ces travaux se penchent particulièrement sur le potentiel antioxydant, antibactérien et antifongique. Il existe aussi quelques études sur le potentiel anticancéreux des extraits de pins et de composés provenant du genre *Pinus* (Stephen 2004 ; Kissileff et al.,2003 in Kadari ,2012) en particulier :

II.11.1. Affection gastro-intestinale : Les maladies gastriques comme les ulcères de l'estomac et d'autres affections liées aux inflammations du revêtement gastro-intestinal.

II.11.2. Suppression de l'appétit : L'huile de pin fournit un moyen naturel pour diminuer la sensation de la faim. Ceci conduit à une réduction de la consommation calorique et à l'absorption de graisses (Pasman et al .,2008, Hughes et al .,2008 in kadari ,2012).

II.11.3. Maladies cardio-vasculaires : L'huile contient de l'acide pinolénique, un acide gras polyinsaturé, isomère positionnel de l'acide gamma linolénique (GLA), qui régule le taux des lipides totaux du sang, en réduisant la consolidation des plaquettes, ce qui aboutit à une diminution de la pression sanguine (Stephen 2004 ; Kissileff et al.,2003 in Kadari 2012).

II.11.4. Activité antioxydante : La plupart des composés organiques, dans les corps vivants ou non, sont susceptibles de se dégrader à des températures plus ou moins élevées en présence de l'oxygène atmosphérique. Cette oxydation est à l'origine de la détérioration des propriétés mécaniques des polymères, du rancissement des corps gras alimentaires ou de diverses pathologies. Cela fait appel à l'utilisation des antioxydants, qui sont capables à piéger les radicaux responsables de ces anomalies. L'activité antioxydante des extraits de pinus a été démontrée clairement au cours des dix dernières années la présence de composés phénoliques explique en grande partie ce fort potentiel antioxydant (Park et al., 2011 ; Kim et al., 2010 in kadari,2012).

II.12. Intérêts biologiques :

II.12.1. Activité antimicrobienne : L'essor de la chimie a permis l'apparition de nouvelles substances antimicrobiennes. Ces dernières sont définies comme étant des substances utilisées pour détruire les microorganismes ou empêcher leur croissance, y compris les antibiotiques et autres agents antibactériens et antifongiques (Kechkar, 2008).

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.12.2. Activité antifongique : L'huile essentielle de *Pinus halepensis* extraite à partir des aiguilles montre une activité antifongique contre les champignons suivant mentionnés, dans le tableau 02 (Fekih et al.,2014 in Seladji, 2014).

Tableau.02 : Activité antifongique de l'huile essentielle de *Pinus halepensis* (Seladji, 2014).

Champignons	Diamètres d'inhibition (mm)
Aspergillus flavus	3
Aspergillus Niger	3,75
Fusarium oxysporum	9
Rhizopus stolonifer	3,5

II.12.3. Activité allélopathique : Les études confirment les propriétés allélopathiques du pin d'Alep, propriétés qu'il faut nuancer en fonction des stades dynamiques et en fonction des sources allélochimiques (pluvioléssivats ou exsudats racinaires). Enfin, la mise en évidence de phénomènes d'autotoxicité amène à une réflexion sur les régulations de la dynamique populationnelle de ce pin et sur ses conséquences sur la succession végétale (Bonin et al., 2007 in Behih et Ben Amrouche, 2017).

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.13. Matière végétale :

II.13.1. Récolte :

La nature est une source très riche en masse végétale, certaines de ces plantes peuvent être cueillies toute l'année, mais la majorité doit être récoltée à un moment précis de leur croissance pour être utilisées immédiatement ou conservées, le meilleur moment pour procéder à la récolte est le matin, juste après le lever du soleil, par temps sec et après l'évaporation de la rosée. Une fois que la cueillette est achevée, il est recommandé de transporter le produit de la récolte dans des sacs en toile ou dans des paniers bien aérés. Les sacs hermétiques ou en plastique sont à éviter (**Benhamou, 2009 in Rekkal et Maachou, 2016**).

II.13.2. Séchage :

L'étape de séchage a pour but d'abaisser la teneur en eau des feuilles récoltées afin d'éviter toute réaction d'altération et la prolifération des micro-organismes. Les parties récoltées sont séchées à l'air libre et à l'abri de la lumière pendant 10 jours (**Chaou,2017**).

II.13.3. Détermination de l'humidité :

On calcule le taux d'humidité afin d'obtenir la vraie masse de la matière végétale utilisée, la détermination de la matière sèche est réalisée juste à l'arrivée des échantillons au laboratoire. La dessiccation s'effectue par évaporation à 103 ± 2 °C dans une étuve pendant 24h (**Zhao, 2011 in Rezzouk, 2019**).

La détermination de la teneur en eau se fait par le calcul de la différence de poids avant et après la dessiccation selon la formule suivante :

$$H\% = \frac{M1 - M2}{P} \times 100$$

H% : Teneur en eau.

M1 : masse en g avant étuvage (échantillon + capsule).

M2 : masse en g de l'ensemble après étuvage.

P : masse en g de la prise d'essai.

$$\text{La matière sèche (MS) \%} = 100 - H\%$$

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.14. Méthodes d'extraction des huiles essentielles :

II.14.1. Méthodes conventionnelles :

II.14.1.1. Entraînement à la vapeur d'eau :

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (Lucchesi, 2006 in Seladji, 2014).

II.14.1.2. Hydrodistillation :

C'est la méthode la plus simple, cette technique consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. Les composés volatils contenus dans les cellules diffusent à travers les parois cellulaires sous l'action physique qui exerce le gonflement de la matière végétale. La chaleur intense fait exploser les petites poches qui contiennent des molécules odorantes. Elles sont ensuite canalisées condensées et réfrigérées pour se liquéfier à nouveau, du fait que la différence de densité entre l'eau et les composés aromatiques entraîne la formation d'une phase organique et d'une phase aqueuse (Bruneton, 1999 in ; Seladji, 2014) (Fig.03) .

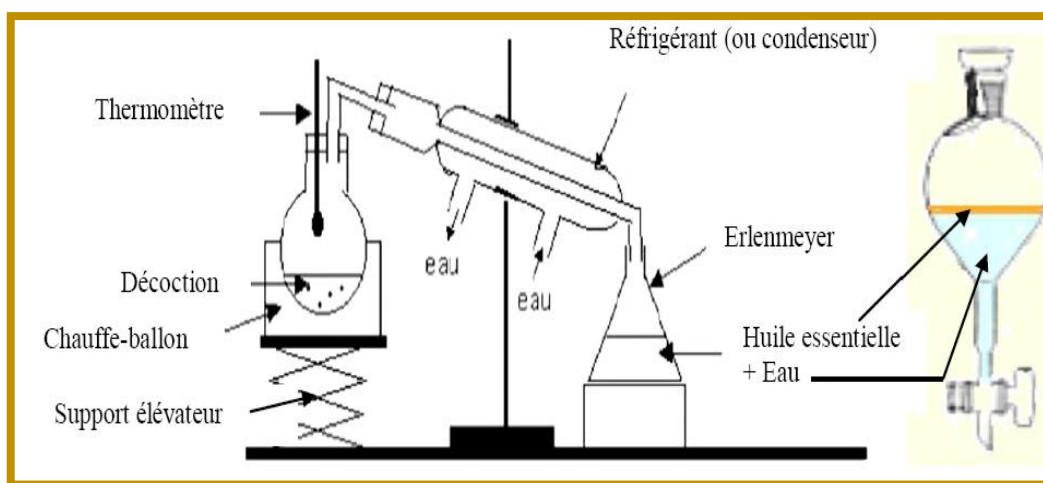


Figure.03 : Appareillage utilisé pour l'hydrodistillation des huiles essentielles.

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.14.1.3. Extraction par solvant :

La technique d'extraction par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après une dernière concentration, on obtient une « absolue ». Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur d'eau (**Lucchesi,2006 in Seladji, 2014**).

II.14.1.4. Extraction par Soxhlet :

L'extraction par l'appareil de Soxhlet consiste à faire passer à travers la matière à traiter contenue dans une cartouche de cellulose, un flux descendant de solvant toujours neuf puisque distillé à chaque cycle. Cette technique est loin d'être exclusive aux molécules aromatiques d'origine végétale. Elle est fréquemment utilisée pour l'extraction de lipides, ou de diverses autres catégories de molécules (**Lucchesi,2006 in Seladji, 2014**).

II.14.1.5. Enfleurage :

L'enfleurage est une ancienne méthode d'extraction manuelle des essences, complexe et très couteuse, qui n'est plus tellement pratiquée de nos jours. Elle est utilisée essentiellement pour les végétaux dont l'arôme est trop fragile pour supporter d'autres méthodes d'extractions. C'est le cas du Jasmin, du narcisse et du muguet (**Moro Buronzo ,2008 in Seladji, 2014**).

II.14.2. Les nouvelles méthodes :

II.14.2.1. Extraction par CO2 supercritique :

Afin que le CO₂ se trouve à l'état supercritique, la température doit être comprise entre 31°C et 55°C et la pression entre 0,5 et 7,4 MPa. Le CO₂ refroidi est légèrement comprimé, puis il est fortement comprimé et chauffé. Le CO₂, alors à l'état supercritique, traverse la matière première (extractor) et se charge en soluté. L'ensemble est acheminé vers un ou plusieurs séparateurs, où le CO₂ est progressivement décomprimé, perdant ainsi son pouvoir solvant. Le soluté est « libéré » et le CO₂ peut alors être recyclé (**Besombes,2009 in Seladji, 2014**).

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

II.14.2.2. Extraction assistée par micro-ondes :

-MAP (Microwave Assisted Process) : C'est une technique d'extraction par solvant assistée par micro-ondes. Ce procédé consiste à irradier par micro-ondes de la matière, végétale, en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les microondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires. L'ensemble est chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement. Après, une étape de séparation par centrifugation, les échantillons sont directement injectés sur colonne chromatographique (Meynadier,1997 in Seladji, 2014).

-Extraction sans solvant assistée par micro-ondes : Basée sur un principe relativement simple, l'extraction sans solvant assistée par microondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout d'eau ou de solvant organique (Lucchesi, 2006 in Seladji, 2014).

II.15. Analyse des huiles essentielles des Pinus par CPG et CPG/SM :

L'huile obtenue après l'hydrodistillation est soumise à l'analyse **CPG** (Chromatographie en phase gazeuse) et **CPG/SM** (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse).

II.15.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

C'est de loin la technique la plus utilisée pour les huiles essentielles. Elle permet l'individualisation des constituants, leur quantification et le calcul de leurs indices de rétention. Le principe est basé sur la séparation des différents solutés gazeux par migration différentielle le long de la phase stationnaire. La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur (Audigie et al.,1995 in lakhdar ,2015).

II.15.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) :

Le but de combiner entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse **CPG/SM**, après séparation chromatographique, est d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique (De Maack et al.,1994 in lakhdar ,2015).

Le principe consiste à transférer les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse par la phase mobile (le gaz vecteur) dans le spectromètre de masse au niveau

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse (Bruneton ,1999 ; Desjobert et al .,1997 in Lakhdar ,2015).

L'identification est ensuite réalisée par comparaison des indices de rétention et des données spectrales (spectres de masse) des constituants individualisés avec les caractéristiques de produits de référence contenus dans des bibliothèques de spectres (Paolini ,2005 in Lakhdar ,2015).

II.16. Détermination des rendements en huiles essentielles :

L'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles est menée, pour définir la valeur maximale du rendement en fonction du temps de séchage et dans les mêmes conditions de travail. Le rendement est défini comme étant le rapport entre la masse de l'huile essentielle obtenue et la masse du matériel végétal utilisé pour cent. Après récupération des huiles essentielles, le rendement est calculé par la formule suivante (Guerrouf, 2017) :

$$\mathbf{Rdt = (m/m_0) \times 100}$$

Rdt : rendement en huiles essentielles (en %) pour 100 g de matière sèche.

m : masse d'huiles essentielles récupérées en gramme.

m₀ : prise d'essai du matériel végétal en gramme.

II.16.1. Densité :

La densité des huiles essentielles est différente de celle de l'eau (dont 1 litre pèse, par convention, 1 kg). Elle sert à convertir les masses en volumes.

Ainsi, compte tenu d'un indice de densité de 1,1 environ (variable selon des huiles essentielles), 1 kg d'huile essentielle fera 1,1 litre. Inversement, 1 litre d'huile essentielle pèsera environ 900 grammes. On peut mesurer la densité relative à 20°C avec un pycnomètre (flacon dont on se sert pour déterminer la densité des liquides ou des solubles). Cette masse est mesurée par un pycnomètre. La densité relative à 20°C d'une huile essentielle est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile essentielle à 20°C à la masse égale du volume d'eau distillée à 20°C (Guerrouf, 2017).

Chapitre II Les huiles essentielles et les méthodes d'extraction

La densité est mesurée à l'aide d'un densimètre et quand la détermination est effectuée à une température différente de 20°C, on effectue la correction à 20°C par le biais de la formule : $d_{20} = d_{t'} + 0,68 (t' - t)$

Où : **d_{20}** : densité de référence

$d_{t'}$:densité mesurée

t : température de référence qui est à 20°C

t' : température au moment de la mesure en°C

II.16.2. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction (changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre) d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air à l'huile essentielle maintenue à une température constante. Cet indice peut être mesuré par un réfractomètre. L'indice de réfraction est utilisé pour l'identification et comme critère de pureté des huiles essentielles et de composés liquides divers. Chaque substance a son indice de réfraction spécifique. Plus l'indice de réfraction d'un produit est près de la valeur attendue, plus sa pureté est grande. Cette pureté est définie dans des intervalles considérés comme acceptables. Voici à titre indicatif quelques intervalles d'acceptation relevés pour les huiles essentielles suivantes (**Guerrouf, 2017**) :

-**Eucalyptus** : 1,458 à 1,470.

-**Lavande (aspic)** :1,463 à 1,468.

-**Thym** : 1,495 à 1,505.



CHAPITRE III

Analyse bibliographique

Chapitre III Analyse bibliographique

Différentes études ont été réalisées sur la composition chimique des extraits de *Pinus halepensis*, du fait de leur richesse en huiles essentielles.

L'analyse menée par **(Sadou et al.,2013)**, sur les aiguilles de *Pinus halepensis* récoltées au printemps dans deux sites à savoir : la forêt du lac Mellah dans le Parc National d'El Kala, caractérisée par un climat humide et une altitude de 25 m, et la forêt Zaarouria à Souk Ahras caractérisée par un climat subaride et une altitude de 680 m, montre les résultats suivants :

Le rendement moyen (0,81%) de l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis* récoltées dans le site 1 est supérieur à celui du site 2 (0,3%), Nous notons que le rendement de l'huile essentielle de la même espèce récoltée dans la région de Sidi Fredj à Alger, est de 0,52% **(Dob et al.,2005)**.

Les constituants chimiques identifiés dans les aiguilles de pin du lac Mellah (site1) sont au nombre de 16, ce sont principalement le β -caryophyllène (31,89%), l' α -pinène (24,41%) et le β -myrcène (19,38%). Les composés mineurs sont représentés par l' α terpinolène (5,27%), l' α -caryophyllène (4,76%), la Sabinène (3,42 %) et le β -pinène (2,13%).

L'analyse chromatographique de l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis*, du site 2 a décelé la présence de 16 composés parmi lesquels on distingue des constituants majoritaires tels que : l' α -pinène (21,01%) et le β -caryophyllène (31,14%), ces deux composés constituent plus de la moitié de la composition totale de cette huile. Cependant, d'autres constituants présents en quantités moins importantes ont été identifiés, à savoir le β -myrcène (9,3%), la sabinène (8,21%), l' α -terpinolène (9,43%) et le phényl-éthyl-isovalerate (3,9%).

Les résultats obtenus montrent qu'il existe des différences qualitative et quantitative dans la composition chimique de l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis* des deux sites, cette variation serait dûe principalement aux facteurs de l'environnement qui exercent une influence directe sur la composition et la production de cette huile.

En effet, il y a une grande différence entre les altitudes des deux sites : site 1 (25 m), et site 2 (680 m) ainsi qu'entre les climats des deux sites, humide pour le premier et subaride pour le deuxième.

Les monoterpènes hydrocarbonés représentent un pourcentage élevé dans la composition chimique de l'huile essentielle des aiguilles de pin d'Alep des sites 1 et 2, ces taux sont

Chapitre III Analyse bibliographique

respectivement de 59,07% et 57,58%. Les sesquiterpènes hydrocarbonés sont de 37,07% dans le site 1 et 37,16% dans le site 2. Les monoterpènes oxygénés ne sont présents que dans l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis* du site 1 avec un taux de 0,56%.

L'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis* testée a été plus active vis-à-vis des bactéries Gram (+), *Staphylococcus aureus*, que sur les bactéries Gram (-), *Escherichia coli* et *Pseudomonas*.

Ces résultats corroborent avec ceux de (Dob et al.,2005) et (Hmamouchi et al.,2001), au Maroc, ils mentionnent une prédominance des monoterpènes et sesquiterpènes hydrocarbonés dans l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis*.

Les investigations réalisées en Algérie sur la composition chimique de l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis*, ont montré qu'il existe plusieurs chémotypes pour cette même espèce. Les régions de Djelfa et Tissemsilt, sont caractérisées par le chémotype α -pinène (17,56%) et β -myrcène (8,45%) (Tazerouti et al.,1993), Sidi Fredj est représenté par le β -caryophyllène (40,31%) (Dob et al.,2005) et enfin, le chémotype de l'huile essentielle de *Pinus halepensis* de la région de Ghazaouet est le caryophyllène oxyde avec un taux de 48% (Abi-Ayad et al.,2011).

La composition chimique de l'huile essentielle des aiguilles de *Pinus halepensis*. en provenance du Maroc est de chémotype α -pinène (23,2%) et 4-ol caryophyllène (14,24%).

L'analyse menée par (Roussis et al.,1995) sur la même espèce de Grèce, montre que la composition est dominée par l' α -pinène (13,4%), et le caryophyllène (19,05%), alors que celle de Tunisie est à dominance β -caryophyllène (33,9%) et β - pinène (10,76%) (Amri et al.,2013).En outre, Macchioni et al (2003), rapportent que les constituants majoritaires des aiguilles de pin d'Alep d'Italie sont : le myrcène (27,9%) et l' α -pinène (18,1%).

Dans un autre travail réalisé par (Fekih, 2014), le matériel végétal utilisé (rameaux, aiguilles, cônes et racines), a été récolté dans la région de Nedroma durant les mois de Mars 2010. L'identification botanique a été effectuée par le Pr. Benabadji (Laboratoire de Botanique de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen). Le matériel végétal frais a été hydrodistillé pendant 5 heures en utilisant un appareil de type Clevenger pour obtenir une huile essentielle de couleur jaune pâle (Fekih ,2014).

Chapitre III Analyse bibliographique

Le rendement de l'hydrodistillation est de 0,42%, 0,18%, 0,04% et 0,09% pour les aiguilles, les rameaux, les cônes et les racines respectivement par rapport à la matière fraîche.

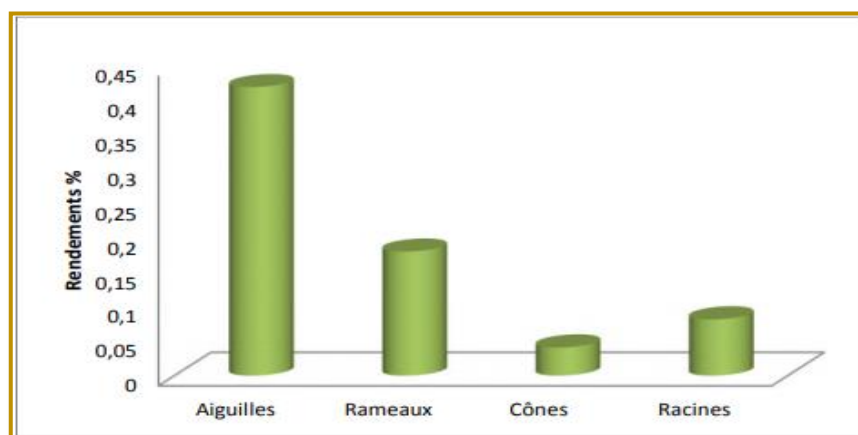


Figure.04 : Rendements en huiles essentielles en fonction de la partie de la plante, (Région de Nedroma) (Fekih ,2014).

- L'analyse des huiles essentielles des aiguilles, des rameaux, des cônes et des racines de *Pinus halepensis*, a permis d'identifier 41, 34, 33 et 12 composés respectivement, correspondant à 78,6%, 93,6 % ,74,4% et 98,7% de la composition chimique totale (Fekih ,2014) (fig.04).

- Les huiles essentielles de différentes parties de *Pinus halepensis* sont caractérisées par la prédominance des monoterpènes hydrocarbonés (aiguilles, rameaux, cônes, racines). Il est à noter que les constituants hydrocarbonés majoritaires pour chaque partie sont (Fekih ,2014) :

-Les aiguilles : Myrcène (22%), α -Pinène (12,6 %) et Trans-Caryophyllène (13,8%).

-Les rameaux : Myrcène (37,3%) et Trans-Caryophyllène (25,4%).

-Les cônes : Myrcène (9,2%) et Trans-Caryophyllène (24,9%).

-Les racines : α -Pinène (87,4%).

Cette étude a été faite sur la partie aérienne de *Pinus halepensis* récoltée en Janvier, Mars, Avril, Mai, Juin, Septembre et Octobre 2012 de la région de Nedroma. La variation du rendement en huile essentielle des parties aériennes de *Pinus halepensis* est représentée sur la Figure (05) (Fekih ,2014).

Chapitre III Analyse bibliographique

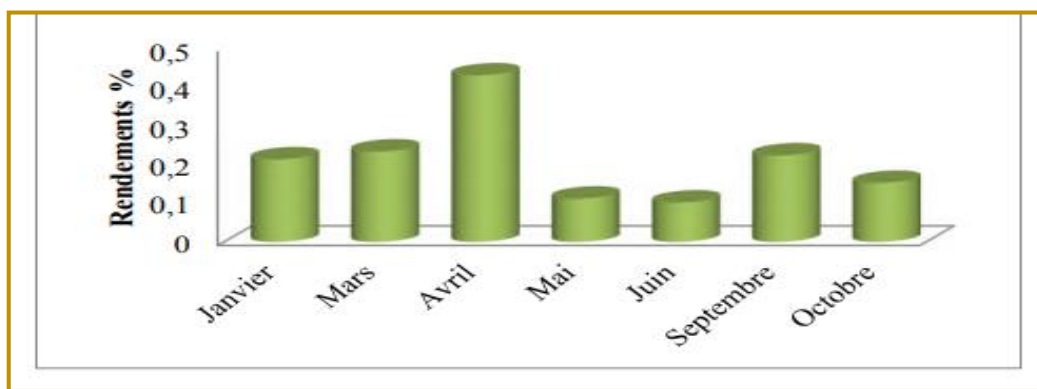


Figure.05 : Rendements en huiles essentielles en fonction de la période de récolte (Fekih ,2014).

D'après les résultats obtenus, il est à remarquer l'extrême diversité des valeurs enregistrées pour les différentes périodes de cueillettes. Pendant le mois de Janvier, le rendement en huile essentielle était de 0,21 %. Au mois d'avril, il a augmenté pour atteindre 0,43 % (pleine floraison) (Fekih ,2014).

Selon ces résultats, il semble que la composition chimique de l'huile essentielle de *Pinus halepensis* varie de manière significative avec les stades phénologiques de la plante. Nous remarquons que : (Fekih ,2014).

-Au début du cycle végétatif (Mois de Janvier), les groupes chimiques les plus abondants de cette huile étaient les composés monoterpéniques hydrocarbonés (72,0%), les sesquiterpènes hydrocarbonés (21,9%), les monoterpènes oxygénés (2,5 %), Les principaux monoterpènes hydrocarbonés sont : Myrcène (30,2%), α -Pinène (23 %), Terpinolène (6,1%), Sabinène (4,5%). Les sesquiterpènes hydrocarbonés étaient représentés par Trans-Caryophyllène (7,8%), α -Humulène (4,4%) et Germacrène D (9,1%).

-Au début du stade de floraison (Mois de Mars), la composition de l'huile essentielle est similaire d'un point de vue qualitatif à celle observée dans le début du cycle végétatif. L'huile essentielle de cette période est caractérisée par un pourcentage élevé de sesquiterpènes hydrocarbonés (41,1%), et un pourcentage des monoterpènes hydrocarbonés plus petit (36,9%) que le premier.

En ce qui est du temps de séchage de la matière végétale, les huiles ont été isolées par hydrodistillation de 400 grammes de la plante séchée pendant 5h ,le temps de séchage a duré de 15 jours à 4 mois (Fekih ,2014).

Chapitre III Analyse bibliographique

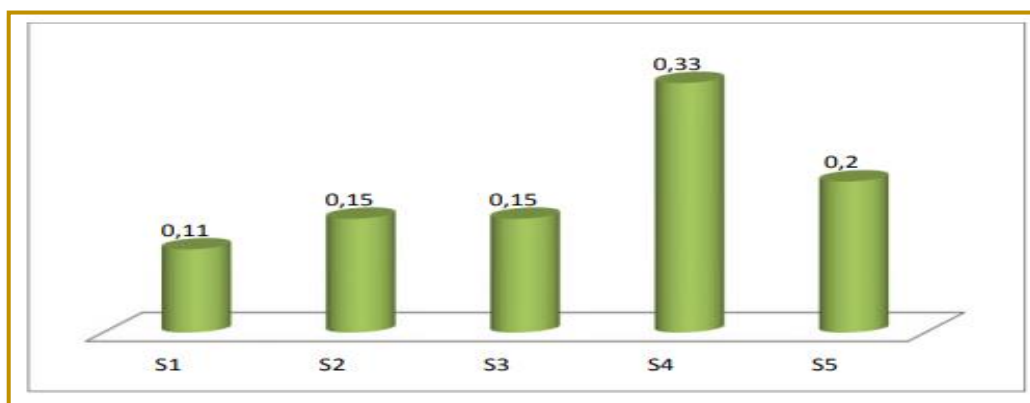


Figure.06 : Rendements en huiles essentielles en fonction du temps de séchage (Fekih ,2014).

S1 : Matière végétale fraîche.

S2 : Séchage Pendant 15 jours.

S3 : Séchage pendant 1 mois.

S4 : Séchage pendant 2 mois.

S5 : Séchage Pendant 4 mois.

Le rendement en huile essentielle de *Pinus halepensis* obtenu à l'état frais et son évolution au cours du séchage à l'air libre montre que le rendement en huile essentielle augmente au cours du stockage à l'air libre. Il passe de 0,11 à 0,33% au bout de 8 semaines, au-delà de cette période, on note une diminution du rendement (Fekih ,2014) (fig.06).

Selon les analyses par CPG (Chromatographie en phase gazeuse) et CPG/SM (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) des huiles essentielles de *Pinus halepensis* en fonction du temps de stockage, nous constatons que la composition chimique des huiles essentielles de *Pinus halepensis* varie considérablement en fonction du temps de séchage de la plante. On note, cependant, une légère augmentation des taux de sesquiterpènes hydrocarbonés et une diminution des monoterpènes hydrocarbonés. L'analyse révèle aussi une augmentation importante des teneurs en diterpènes oxygénés et en particulier le géranyl linalool dont le taux passe de 3,1 à 12,7 % après 8 semaines de stockage (Fekih ,2014).

Ce résultat est très important pour une exploitation industrielle : le matériel végétal récolté peut attendre quelques jours, voire quelques semaines avant d'être traité (Fekih ,2014).

Chapitre III Analyse bibliographique

Selon **(Dob et al.,2005)** Les aiguilles de *Pinus halepensis* ont été collectés en mai 2002, dans la forêt de Sidi Fredj (Alger), la plante a été authentifiée par M. A. Beloued au département de botanique, Institut national agronomique d'Alger (I.N.A), (Herbier n ° P. 105). Les échantillons ont été séchés dans un endroit ventilé à l'ombre.

Les aiguilles ont été coupées en petits morceaux et hydrodistillées séparément pendant 2 h dans un appareil de type Clevenger **(Dob et al.,2005)**

La composition chimique de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation dont le rendement est de 0,52% des aiguilles fraîches de *Pinus halepensis* récoltées à Sidi Fredj a été analysée par CPG (Chromatographie en phase gazeuse) et CPG/SM (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse), quarante et un constituants, représentant 67,02% de l'huile totale, ont été identifiés, les hydrocarbures sesquiterpéniques ont eu la contribution la plus élevée (58,20%), cette fraction étant dominée par le β -caryophyllène (40,31%), suivi par l' α -humulène (7,92%) et l'aromadendrène (7,10%). Le monoterpène était relativement pauvre, il représente (6,50%) dans les hydrocarbures monoterpéniques, il contient un pourcentage significatif de myrcène (3,07%), suivi de l' α -pinène (1,23%) et du sabinène (1,23%). L'huile est caractérisée par 13 composés pouvant être détectés en traces (<0,05%). Les constituants majoritaires sont le β -caryophyllène (40,31%), l' α -humulène (7,92%) et l'aromadendrène (7,1%) **(Dob et al.,2005)**.

Selon **(Djerrad et al., 2015)**, La variabilité de la composition chimique et des activités antioxydantes des huiles essentielles de *Pinus halepensis*, collectée dans dix zones bioclimatiques différentes en Algérie ont été étudiées, ainsi que l'impact de la variation géographique et des conditions environnementales sur cette composition chimique en utilisant l'analyse canonique des correspondances.

Les analyses CPG (Chromatographie en phase gazeuse) et CPG/SM (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) ont montré que le α -pinène (7,6–22,3%), le myrcène (10,5–24,1%), le p-cymène (8,7–14,6%), le (Z)- β -caryophyllène (15,6–27,4%) et l'oxyde de caryophyllène (0–12,5%) sont les principaux composants **(Djerrad et al., 2015)**.

Les analyses des groupes hiérarchiques, des composantes principales et des correspondances canoniques ont montré que les huiles essentielles des 10 différentes provenances sont divisées en trois groupes:

Chapitre III Analyse bibliographique

- Le premier groupe (S1 – S5) était caractérisé par l'oxyde de caryophyllène, lié aux zones élevées des sols dolomitiques qui sont humides pendant l'été et sont fortement dépendantes de l'indice de continentalité.
- Le deuxième groupe (S6, S7) était caractérisé par le p-cymène lié aux zones des sols calcaires relativement secs en été.
- Le troisième groupe (S8 – S10) était caractérisée par le α -pinène et fortement lié aux facteurs bioclimatiques affectant l'équilibre hydrique des plantes et des sols.

En fait, ces résultats ont montré que les rendements obtenus diminuent avec l'augmentation de l'altitude (fig.07), présentant une corrélation négative notable ($P \leq 0,0001$), globalement, dans les zones non élevées, l'air devient plus sec ce qui conduit à utiliser les métabolites secondaires tels que les huiles essentielles par les plantes afin de contrôler les cascades d'oxydation incontrôlées et de protéger les cellules végétales des dommages oxydatifs en piégeant les espèces réactives de l'oxygène (Djerrad et al., 2015).

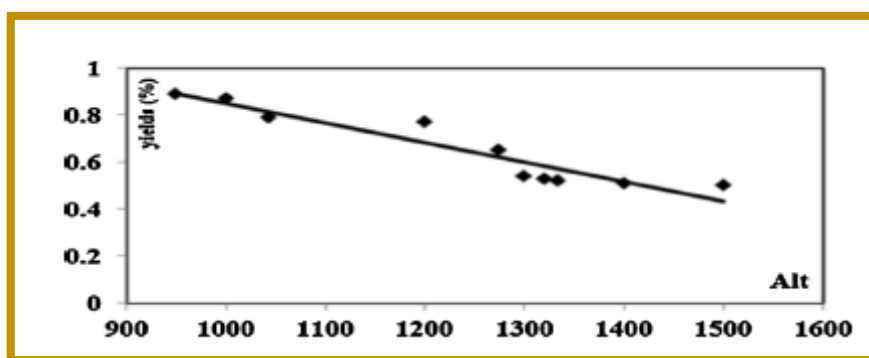


Figure.07 : Relation entre les rendements en huiles essentielles de *Pinus halepensis* et l'altitude (dans dix zones bioclimatiques différentes en Algérie) (Djerrad et al., 2015).

Les huiles essentielles étudiées ont mis en évidence d'importantes activités antioxydantes. Les activités antioxydantes les plus élevées ont été présentées par le premier groupe (S1 – S5) (Djerrad et al., 2015).

De même, d'autres équipes de chercheurs (Amri et al., 2013) ont étudié la composition chimique, les propriétés physico-chimiques et antifongiques et herbicides des huiles essentielles obtenues par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de type Clevenger à partir des aiguilles, des cônes mâles et des tiges de *Pinus halepensis* qui ont été collectés auprès de l'arboretum de l'institut national de la recherche sur le génie rural, des eaux et forêts (INRGREF) (Tunisie) en février 2009 pendant la saison des pluies.

Chapitre III Analyse bibliographique

La composition chimique analysée par CPG (Chromatographie en phase gazeuse) et CPG/SM (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) variait considérablement d'un organe à l'autre (Amri et al.,2013).

Les rendements les plus élevés provenaient des aiguilles et des cônes (0,85% et 0,80%, respectivement) tandis que les tiges en affichaient les plus faibles avec 0,6%. Ces rendements étaient relativement plus élevés que les rendements moyens en huile rapportés par (Dob et al., 2005) à partir des aiguilles de *Pinus halepensis* algérien (Amri et al.,2013).

Parmi les 67 composants identifiés, α -pinène (63% et 51,7%) respectivement, dans les tiges et les cônes) et (Z)-caryophyllène (33,9% dans les aiguilles), se sont avérés être les plus importants (Amri et al.,2013).

De plus, il a été constaté que la composition chimique des huiles essentielles extraites de différents organes de *Pinus halepensis* poussant en Tunisie présentait des différences notables avec les mêmes espèces cultivées en Algérie, au Maroc, en Grèce et en Italie sur la base d'une comparaison avec les résultats publiés. Ces différences pourraient s'expliquer par les conditions climatiques et pédologiques et probablement par la diversité génétique (Amri et al.,2013).

L'activité antifongique in vitro des échantillons d'huiles essentielles évaluée contre 10 champignons des cultures cultivées s'est avérée faible, probablement en raison du faible taux de composés oxygénés dans les huiles de *Pinus halepensis* (Amri et al.,2013).

En revanche, l'activité herbicide étudiée contre trois mauvaises herbes communes dans les cultures céréalières tunisiennes était très forte et la germination des graines a été inhibée à $2 \mu\text{l ml}^{-1}$ (Amri et al.,2013).

Ainsi, l'huile essentielle de *Pinus halepensis* semble avoir plus de valeur comme bioherbicide que comme biofongicide (Amri et al.,2013).



CONCLUSION

Conclusion

Les huiles essentielles sont considérées comme une matière première destinée à divers secteurs d'activités tels que la parfumerie, le cosmétique, l'industrie pharmaceutique et l'agroalimentaire, comme elles jouent un rôle important et varié dans la relation des plantes avec leur environnement, d'où la connaissance de la composition chimique qui reste une étape importante et nécessaire, les principales méthodes pour extraire les huiles essentielles sont basées sur l'entraînement à la vapeur d'eau et leurs analyses quantitatives et qualitatives, elles font appel aux techniques de séparation et d'analyse des structures chimiques .

Dans cette étude bibliographique, il a été montré l'importance des huiles essentielles de *Pinus halepensis* à partir de l'étude de leur rendement et de leur composition chimique, ces derniers dépendent fortement des facteurs biotiques et abiotiques : conditions climatiques, saisonnières et géographiques ainsi que de la période de récolte de la plante, si bien que le rendement est beaucoup plus important dans les régions situées dans les étages bioclimatiques humide et subhumide et dans les basses altitudes ainsi que durant le stade de floraison.

Les résultats des analyses chimiques des différentes études ont montré que l'huile de *Pinus halepensis* s'est révélée être riche en monoterpènes hydrocarbonés, β -caryophyllène, et β -myrcène, avec α -pinène comme constituant majoritaire.

En outre, cette huile a montré son efficacité comme bio-herbicide et biofongicide, et a également montré une activité antibactérienne, antifongique et antioxydante, ce qui indique que cette huile peut avoir une utilisation commerciale et économique.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que, ces études confirment l'intérêt des huiles essentielles de pin d'Alep, qui servent non seulement pour se défendre des maladies, mais aussi qui servent à protéger notre environnement contre les parasites, ces études constituent également une base essentielle en faveur de leur exploitation dans le domaine de la phytothérapie.

Ce travail reste préliminaire, des études supplémentaires seront nécessaires pour comprendre les mécanismes moléculaires et cellulaires des effets des huiles essentielles de *Pinus halepensis* ainsi pour, évaluer le coût, l'efficacité et la sécurité de ces huiles sur l'environnement et l'être humain.



**Références
bibliographiques**

Références bibliographiques

Abdellaoui R., et Debih R, 2019. Etude de la mycoflore endophyte du pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill). Mémoire Master en Ecologie des Zones Arides et Semi-arides. Univ Mohamed Boudiaf Msila., p (13).

Abi-Ayad M., Abi-Ayad F.Z., Lazzouni H.A., Rebiahi S.A., Ziani Cherif C., et Bessiere J.M., 2011. Chemical composition and antifungal activity of Aleppo pine essential oil, Medicinal Plants Research,5(22)., p (5433-5436).

Amri I., Hamrouni L., Hanana M., Gargouri S., Fezzani T., et Jamoussi B, 2013. Chemical composition, physico-chemical properties, antifungal and herbicidal activities of *Pinus halepensis* Miller essential oils. Biological Agriculture and Horticulture, An International Journal for Sustainable Production Systems ,29(2)., p (91-106).

Athmani N., et Masmoudi M, 2008. Etude de l'impact de *Bacillus thuringiensis Kurstaki* dans la lutte de la chenille processionnaire du pin d'Alep "*Thaumetopoea pityocampa* Schiff " au niveau de la forêt domaniale de Beni Oudjana (khenchela). Mémoire d'ingénieur d'état en écologie végétale et environnement. Univ Hadj lakhdar Batna., p (47).

Behih Y., et Ben Amrouche S, 2017. Screening phytochimique et analyse pédologique de la plante « *Pinus halepensis* Mill. » récoltée de trois régions (Ghilassa,Ksour,Ouacif).Mémoire Master en Phytopathologie .Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arréridj., p (1-11).

Belkacemi O., et Mokhtari A,2019. L'effet insecticide des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L et *Artemisia herba-alba* A sur *Aphis fabae*. Mémoire Master en Protection des végétaux. Univ Akli Mouhand Oulhadj Bouira., p (15-16).

Benaissa O, 2011. Etude des métabolismes terpénique et flavonique d'espèces de la famille des composées, genres *Chrysanthemum* et *Rhantherium*. Activité Biologique. Thèse de Doctorat en Chimie organique.Univ Frères Mentouri Constantine., p (63).

Bentouati A et Bariteau M ,2005. Une sylviculture pour le pin d'Alep des Aurès (Algérie). Forêt méditerranéenne t. XXVI, N 4., p (315-321).

Bentouati A, 2006. Croissance, productivité et aménagement des forêts de pin d'Alep (*Pinus halepensis* M.) du massif de Ouled Yagoub (Khenchela-Aurès). Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Agronomiques. Univ El hadj lakhdar Batna.,p (4).

Bouguenna S, 2011. Diagnostic écologique, mise en valeur et conservation des pineraies de (*Pinus halepensis* Miller) de la région de Djerma (Nord-est du parc national de Belezma, Batna). Mémoire magister en Agronomie. Univ Hadj lakhdar Batna., p (12-16).

Boutchiche F., et Boutrigue S ,2016. Caractérisation morphométrique de la chenille processionnaire (*Thaumetopoea pityocampa*) et de son hôte au niveau de la wilaya de Tlemcen. Mémoire master en génétique. Univ Abou Bekr Belkaid Tlemcen., p (12-15).

Références bibliographiques

Bouyahyaoui A ,2017. Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien. Thèse de doctorat en Sciences. Univ Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.,p (18).

Chaou S ,2017. Caractérisation phytochimique de la partie aérienne de la plante médicinale *Inula viscosa* L. (Asteraceae) de la région de Djinet (Boumerdes). Mémoire Master en Biochimie Appliquée.Univ M'Hamed Bougara Boumerdès.,p (12).

Daferera D.J., Ziogas B.N., et Polissiou M.G, 2000. GC-MS Analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*.J. Agric. Food Chem ,48., p (2576-2581).

Deschepper R, 2017.Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie. Thèse de doctorat en pharmacie. Univ aix marseille .,p(14-110).

Djerrad Z., Kadik L.,et Djouahrib A, 2015.Chemical variability and antioxidant activities among *Pinus halepensis* Mill. Essential oils provenances, depending on geographic variation and environmental conditions. Industrial Crops and Products ,74., p (440–449).

Dob T., Berramdane T., et Chelghoum C,2007. Essential Oil Composition of *Pinus halepensis* Mill. from Three Different Regions of Algeria. Journal of Essential Oil Research,19(1).,p (40-43).

Dob T., Berramdane T., et Chelgoum C ,2005. Chemical composition of essential oil of *Pinus halepensis* Miller growing in Algeria, Comptes Rendus Chimie,8 (11–12) November–December.,p (1940-1945).

Fekih N ,2014. Propriétés chimiques et biologiques des huiles essentielles de trois espèces du genre pinus poussant en Algérie. Thèse de Doctorat Es-Sciences en Chimie. Univ Abou Bekr Belkaid Tlemcen.,p (59-88).

Fernandez C., Voiriot S., Mévy J.P., Vila B., Ormeño E., Dupouyet S., et Mélou A.B ,2008. Regeneration failure of *Pinus halepensis* Mill. : The role of autotoxicityand some abiotic environmental parameters. Forest Ecology and Management, 255., p (2928-2936).

Guerrouf A ,2017. Application des huiles essentielles dans la lutte microbiologique cas d'un cabinet dentaire, Mémoire Master en Génie Chimique. Univ Université Kasdi Merbah Ouargla.,p (17-19) .

Hmamouchi M., Hamamouchi J., Zouhdi M., et Bessiere J.M, 2001.Chemical and Antimicrobial Properties of Essential Oils of Five Moroccan Pinaceae. Journal of Essential Oil Research,13(4)., p (298-302).

Jdidi I ,2015. Etude phytochimique et activités biologiques des extraits et des huiles essentielles de *foeniculum vulgare* mill. Diplôme National d'Ingénieur en Agronomie et Biotechnologie Végétale. Institut national agronomique de Tunisie. Univ de Carthage., p (6-7).

Références bibliographiques

Kadari A, 2012. Etude exploratoire des acides gras polyinsaturés des aiguilles de pin. Mémoire Master en chimie bio-organique et thérapeutique. Univ Abou Bekr Belkaid Tlemcen., p (6-9).

Kechkar M, 2008. Extraction de Silymarine et étude de son activité antimicrobienne. Mémoire de magister en microbiologie appliquée. Univ Frères Mentouri Constantine., p (30-44) .

Lakhdar L ,2015. Evaluation de l'activité antibactérienne d'huiles essentielles marocaines sur *aggregatibacter actinomycetemcomitans*, étude in vitro. Thèse de Doctorat en Sciences Odontologiques. Univ Mohammed 5 de rabat., p (37-38).

Laleg A,2017. Contribution à l'étude de la productivité du pin d'Alep dans la forêt de Zariffet (Wilaya de Tlemcen). Mémoire Master en Foresterie. Univ Abou Bekr Belkaid Tlemcen., p (4-11).

Lanseur R,2017. Evaluation in-vitro des activités anti-oxydantes et anti-inflammatoires des huiles essentielles d'*Origanum glandulosum* et *Rosmarinus officinalis* seules et en combinaison. Mémoire de Master en Biochimie et Biologie Moléculaire. Univ Abderrahmane Mira Bejaia., p (1-12).

Maameri Ch., et Baghdali Z,2019. Essai de mise au point d'un fromage frais enrichi avec les graines de pin d'Alep « *Pinus halepensis* Mill. ». Mémoire Master en Microbiologie Appliquée. Univ Akli Mohand Oulhadj Bouira.,p (1-9).

Macchioni F., Cioni P.L., Flamini G., Morelli I., Maccioni S., et Ansaldi M, 2003. Chemical composition of essential oils from needles, branches and cones of, *P. halepensis*, *P. pinaster* and *P. nigra* from central Italy. Flavour and Fragrance Journal,18., p (139–143).

Randrianarivelo R, 2010. Etude de l'activité antimicrobienne d'une plante endémique de madagascar « *Cinnamosma fragrans* », alternative aux antibiotiques en crevetticulture. Thèse de doctorat en biochimie. Univ d'antananarivo Madagascar., p (22).

Rathgeber C ,2002. Impact des changements climatiques et de l'augmentation du taux de CO₂ atmosphérique sur la productivité des écosystèmes forestiers : exemple du pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill.) en Provence calcaire (France). Thèse de Doctorat en biologie des populations et écologie. Univ de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille., p (64-68).

Rekkal M et Maachou O, 2016. Contribution à l'Etude de l'activité antimicrobienne de l'extrait aqueux d'*Inula viscosa*. Mémoire Master en Microbiologie Appliquée. Univ Mouloud Mammeri Tizi Ouzou., p (20).

Rezzouk I ,2019. Utilisation des polysaccharides de figue de Barbarie pour l'analyse qualitative et quantitative du Cadmium dans les eaux potables. Mémoire Master en Génie des Procédés. Univ Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel.,p(32).

Références bibliographiques

Roger C., et Hamraoui A ,1997. Lutte contre les insectes phytophages par les plantes aromatiques et leurs molécules allélochimiques, *Acta Botanica Gallica*,144(4), p (401-412).

Roussis V., Petrakis P.V., Ortiz A., et Mazomenos E.B, 1995. Volatile constituents of needles of five *Pinus* species grown in Greece. *Phytochemistry*,39(2),p (357-361).

Ruberto G., et Baratta M.T,2000. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. *Food chemistry*,69., p (167-174).

Sadou N., Seridi R., Abdelghani D., et Hadeff Y, 2013. Composition chimique et activité antibactérienne des huiles essentielles des aiguilles de *Pinus halepensis* Mill. Du Nord-est Algérien. *Revue des Sciences et de la Technologie, Synthèse* ,30., p (35-38).

Seladji D, 2014. Compositions chimiques, propriétés antimicrobiennes et anti-oxydantes des huiles essentielles des racines de trois pinaceae d'Algérie. Mémoire Master en chimie.Univ abou bekr belkaïd Tlemcen., p (10- 17).

Soltani A, 2016. Typologie et Fertilité des stations de pin d'Alep de la forêt de Benjloud (Saida). Mémoire Master aménagement des forêts.Univ abou bekr belkaïd Tlemcen., p (28).

Tazerouti F., Badjah-Hadj-Ahmed A.Y., Meklati B.Y., Favre- Bonvin J., et Bobenrieth M.J,1993. Analysis of essential oils from needles of *Pinus halepensis* Mill. By gas chromatography and mass spectrometry. *Plantes Medicinales et Phytotherapie*,26(3), p (161-176).

Toumache A., et Cherad S,2019. Investigations phytochimiques sur l espee aromatique *Anethum graveolens*. Mémoire Master en chimie analytique. Univ des sciences et thechnologie Houari boumediene., p (6-8).



Annexes

Annexes

Tableau 01 : Composition chimique des huiles essentielles des différentes parties de *Pinus halepensis* (Fekih,2014) .

N°	Composés ^a	IR _{LIT} ^b	IR _a ^c	IR _p ^d	PHF	PHT	PHC	PHR	Identification
1	α -Thujène	922	923	1021	0,3	-	-	-	IR-SM
2	α -Pinène	931	932	1023	12,6	7,5	1,5	87,4	IR-SM
3	Camphène	943	944	1066	0,1	0,1	-	0,8	IR-SM
4	Sabinène	964	966	1118	2,8	0,1	-	-	IR-SM
5	β -Pinène	970	971	1108	1,1	0,5	0,2	1,3	IR-SM
6	Myrcène	970	983	1159	22	37,3	9,2	1	IR-SM
7	α -Phelandrène	997	998	1157	1,1	1.0	-	-	IR-SM
8	3-Carène	1005	1006	1147	0,2	-	0,6	1,5	IR-SM
9	α -Terpinène	1008	1010	1175	0,1	-	-	-	IR-SM
10	β -Phélandrene	1021	1021	1204	0,7	0,6	1,8	0.1	IR-SM
11	Limonène	1020	1021	1195	0,7	5,7	0,2	0,7	IR-SM
12	Z- β -Ocimène	1024	1025	1225	0,1	-	-	-	IR-SM
13	E- β -ocimène	1034	1036	1241	1,5	tr	-	-	IR-SM
14	γ -Terpinène	1047	1049	1237	0,5	0,1	-	-	IR-SM
15	Terpinolène	1078	1082	1247	4,4	0,2	0,5	0,4	IR-SM
16	Linalool	1080	1084	1529	0,2	0,2	0,3	-	IR-SM
17	cis-p-menth-2-en-1-ol	1108	1107	1600	0,1	-	0,2	-	IR-SM
18	Terpinène 4-ol	1161	1164	1583	1	-	-	-	IR-SM
19	α -Terpinolène	1179	1175	1688	0,1	-	0,4	0,1	IR-SM
20	Acétate de bornyle	1269	1268	1475	0,1	0,2	0,6	-	IR-SM
21	Acétate de Néryle	1342	1342	1409	-	0,1	-	-	IR-SM
22	Acétate de Géranyle	1361	1360	1740	0,1	0,1	0,3	-	IR-SM
23	α -Copaène	1379	1373	1475	0,1	0,2	-	0,3	IR-SM
24	Trans-Caryophyllène	1424	1418	1583	13,8	25,4	24,9	3,5	IR-SM
25	α -Humulène	1456	1449	1651	0,1	4,5	5,0	0,6	IR-SM
26	2-Phenylethyl isovanerate	1463	1468	1973	1,7	0,7	1,8	-	IR-SM
27	Germacrène –D	1480	1474	1692	0,2	0,7	1,1	0,3	IR-SM
28	α -Muuroolène	1496	1492	1709	0,2	0,5	0,5	0,8	IR-SM
29	δ -Cadinène	1516	1513	1738	0,2	0,2	0,6	-	IR-SM
30	E- α -Bisabolène	1532	1532	1740	0,2	0,1	-	-	IR-SM
31	Phenylethyl TiglateE	1547	1546	2141	0,2	0,1	-	-	IR-SM
32	Phenylethyl TiglateZ	1559	1568	2145	0,1	0,3	6,2	-	IR-SM
33	Oxide de Caryophyllène	1576	1583	1898	1,9	3,7	1,2	-	IR-SM
34	Guaiol	1591	1592	2070	0,3	0,6	-	-	IR-SM
35	Epoxyde de Humulène	1601	1613	2035	0,1	-	-	-	IR-SM
36	Epi-Cubénol	1624	1625	2043	0,5	-	-	-	IR-SM
37	Tau-Cadinol	1632	1633	2163	-	-	0,5	-	IR-SM

Annexes

38 α -Cadinol	1645	1640	2163	0,1	0,1	-	-	IR-SM
39 Bulnésol	1659	1666	2195	-	0,3	-	-	IR-SM
40 Cembrène	1938	1940	2185	0,3	1,9	1,7	-	IR-SM,Ref
41 m-Camphorène	1947	1939	2234	0,3	0,1	1,7	-	IR-SM,Ref
42 Cembrène A	1962	1951	2227	0,5	0,1	0,3	-	IR-SM,Ref
43 p-Camphorène	1980	1974	1987	0,1	0,1	0,4	-	IR-SM,Ref
44 Geranyl Linalool	2037	2037	2540	7,9	0,3	0,4	-	IR-SM,Ref
45 Isopimara-3,15-diène	2004	2010		-	-	0,7	-	IR-SM
46 abeita-8,12-diène	2010	2046		-	-	0,4	-	IR-SM
47 abeitatriidiène	2034	2046		-	-	0,4	-	IR-SM
48 abeita-6,13-diène	2084	2072		-	-	1,0	-	IR-SM
49 abeita-8(14) ,13(15)-diene	2133	2152		-	-	1,4	-	IR-SM
50 n-Docosane	2209	2199	2197	-	-	7,1	-	IR-SM
51 n-Tricosane	2301	2299	2300	-	-	1,3	-	IR-SM
Taux d'identification %				78,6	93,6	74,4	98,7	

Composés hydrocarbonés (%)

	64.2	86.9	50.2	98.6
Monoterpènes hydrocarbonés (%)	48.2	53.1	14.0	93.1
Sesquiterpènes hydrocarbonés (%)	14.8	31.6	32.1	5.5
Diterpènes hydrocarbonés (%)	1.2	2.2	4.1	-
Composées oxygénés (%)	14.4	6.7	24.2	0.1
Monoterpènes oxygénés (%)	1.6	0.6	1.8	0.1
Sesquiterpènes oxygénés (%)	2.9	4.7	1.7	-
Composés oxygénés non-terpeniques (%)	2.0	1.1	8.0	-
Diterpènes oxygénés (%)	7.9	0.3	0.4	-
Autres composés (%)	-	-	12,3	-

^a Ordre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1), RI ^{Lit} ^b: indices de rétention de la littérature sur colonne apolaire reportés par König et Coll., 2001 et NIST, 2005 , RI a ^c : indices de rétention sur colonne polaire Rtx-Wax, IR : indices de rétention, SM : spectrométrie de masse en mode impact électronique, % : Pourcentages des composés, Réf : Composés identifiés à partir des données de la littérature König et Coll., 2001 , tr : trace (<0.05%), PHA : les aiguilles de *Pinus halepensis*, PHT : les rameaux de *Pinus halepensis*, PHC : les cônes de *Pinus halepensis*, PHR: les racines de *Pinus halepensis*.

Annexes

Tableau 02 : Evolution de la composition chimique des huiles essentielles de *Pinus halepensis* en fonction de son stade de développement (Fekih,2014).

N°	Composés ^a	IR _{Lit} ^b	IR _a ^c	IR _p ^d	PHCI	PHC2	PHC3	PHC4	PHC5	PHC6	PHC	Identification
1	α -Thujène	922	923	1021	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	IR-SM
2	α -Pinène	931	932	1023	23	10,4	17,2	37,6	8,3	16,8	15,5	IR-SM
3	Camphène	943	944	1066	0,3	2	0,2	0,5	0,1	0,2	0,2	IR-SM
4	Sabinène	964	966	1118	4,4	-	2,9	tr	1,4	0,8	0,8	IR-SM
5	β -Pinène	970	971	1108	2,3	0,9	1,7	2,4	0,9	1,5	1,3	IR-SM
6	Myrcène	970	983	1159	30,2	17,3	24,4	1,3	16,3	34,2	31,3	IR-SM
7	α -Phelandrène	997	998	1157	tr	-	1,6	-	1,0	tr	tr	IR-SM
8	3-Carène	1005	1006	1147	2,1	0,7	0,2	0,2	0,1	2,2	1,6	IR-SM
9	α -Terpinène	1008	1010	1175	0,4	0,1	0,9	tr	0,8	0,6	0,7	IR-SM
10	m-Cymène	1010	1012	1259	0,5	0,5	1,7	-	-	0,1	1,3	IR-SM
11	β -Phélandrène	1021	1021	1204	0,7	0,6	tr	1,1	0,6	1,5	tr	IR-SM
12	Limonène	1020	1021	1195	1	0,6	tr	0,8	0,6	0,9	1,3	IR-SM
13	Z- β -Ocimène	1024	1025	1225	tr	tr	0,8	tr	tr	0,1	tr	IR-SM
14	E- β -Ocimène	1034	1036	1241	0,7	0,6	-	tr	0,2	1,4	1,0	IR-SM
15	γ -Terpinène	1047	1049	1237	0,1	0,3	0,4	tr	0,2	1,1	0,4	IR-SM
16	Terpinolène	1078	1082	1247	6,1	2,6	3,5	0,2	1,9	-	2,6	IR-SM
17	Linalool	1080	1084	1529	0,1	0,3	0,2	0,1	0,5	5,1	0,6	IR-SM
18	Perillène	1090	1099	1414	0,1	0,1	tr	-	tr	1,0	0,2	IR-SM Ref
19	Cis-p-menth-2-èn-1-ol	1108	1107	1600	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	IR-SM
20	Trans-p-menth-2-èn-1-ol	1113	1117	1612	0,1	0,1	-	0,1	tr	0,1	0,1	IR-SM
21	Terpinène-4-ol	1161	1164	1583	1,9	2,2	2,9	0,1	4,4	3,0	2,7	IR-SM
22	α -Terpinolène	1179	1175	1688	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	1,3	1,0	IR-SM
23	Acétate de bornyle	1269	1268	1475	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	IR-SM
24	Acétate de citronéllyle	1331	1333	1645	tr	0,7	tr	0,1	tr	tr	tr	IR-SM
25	Acétate de Néryle	1342	1342	1409	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	0,1	0,2	IR-SM
26	Acétate de Géranyle	1361	1360	1740	tr	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,2	IR-SM
27	α -Copaène	1379	1373	1475	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	IR-SM
28	Trans-Caryophyllène	1424	1418	1583	7,8	10,3	10,6	9,4	15,3	10,8	14,1	IR-SM
29	α -Humulène	1456	1449	1651	4,5	2,2	2,0	1,5	3	1,9	2,6	IR-SM
30	2-Phényléthyl isovanérate	1463	1468	1973	1,0	2	1,6	0,1	1,6	1,2	11,5	IR-SM
31	GermacrèneD	1480	1474	1692	9,1	27,8	15,8	0,1	18,8	8,2	0,5	IR-SM
32	α -Muuroolène	1496	1492	1709	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	IR-SM
33	δ -Cadinène	1516	1513	1738	0,2	0,2	0,2	0,6	0,1	0,2	0,2	IR-SM
34	E- α -Bisabolène	1532	1532	1740	0,1	0,3	0,2	0,4	tr	0,1	tr	IR-SM
35	Phényléthyl TiglateE	1547	1546	2141	-	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	IR-SM
36	Phényléthyl TiglateZ	1559	1568	2145	0,1	tr	tr	0,3	0,1	0,7	1,4	IR-SM
37	Oxide de Caryophyllene	1576	1583	1898	1,1	3,3	2,9	0,2	7,4	0,1	0,4	IR-SM

Annexes

38 Guaiol	1591	1592	2070	0,2	0,7	0,5	-	1,1	0,3	0,2	IR-SM
39 Epoxyde de humulène	1601	1613	2035	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	tr	IR-SM
40 Epi-Cubénol	1624	1625	2043	0,1	0,2	tr	0,1	0,2	0,1	0,1	IR-SM
41 Tau-Cadinol	1632	1633	2163	-	0,3	tr	0,1	0,3	0,1	0,2	IR-SM
42 T-Muurolol	1634	1638	2141	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	IR-SM
43 α -Cadinol	1645	1640	2163	-	0,4	0,1	-	0,3	0,1	0,2	IR-SM
44 Bulnésol	1659	1666	2195	-	tr	-	-	tr	-	-	IR-SM
45 Cembrène	1938	1940	2185	0,1	0,1	0,1	tr	0,4	0,2	0,1	IR-SM,Ref
46 m-Camphorène	1947	1939	2234	0,1	0,2	0,1	-	0,2	0,4	0,5	IR-SM,Ref
47 Cembrene A	1962	1951	2227	-	0,1	0,2	tr	-	0,1	0,1	IR-SM,Ref
48 p-Camphorène	1980	1974	1987	tr	Tr	-	0,1	tr	0,1	0,1	IR-SM,Ref
49 Géranyle Linalool	2037	2037	2540	0,5	5,8	2,2	3,1	3,5	0,9	1,4	IR-SM,Ref
Taux d'identification				99,7	95,5	96,6	62,2	91,8	98,6	97,7	
Composés hydrocarbonés (%)				94,1	78,4	85,4	57,2	71,1	85,2	77,8	
Monoterpènes Hydrocarbonés (%)				72,0	36,9	55,9	44,6	32,7	62,9	59,2	
Sesquiterpènes hydrocarbonés (%)				21,9	41,1	29,1	12,5	37,8	21,5	17,8	
Diterpènes hydrocarbonés (%)				0,2	0,4	0,4	0,1	0,6	0,8	0,8	
Composés oxygénés (%)				5,6	17,1	11,2	5	20,7	13,4	19,9	
Monoterpènes oxygénés (%)				2,5	3,8	3,6	0,8	5,7	9,6	4,2	
Sesquiterpènes oxygénés (%)				1,5	5,2	3,6	0,6	9,5	0,9	1,2	
Composés oxygénés non-terpéniques (%)				1,1	2,3	1,8	0,5	2,0	2,0	13,1	
Diterpènes oxygénés (%)				0,5	5,8	2,2	3,1	3,5	0,9	1,4	

^a Ordre d'éluion est donné sur colonne apolaire (Rtx-1), ^b: indices de rétention de la littérature sur colonne apolaire reportés à partir de König et Coll., 2001 et NIST, 2005, ^c: indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1, ^d indices de rétention sur colonne polaire Rtx-Wax column IR : indices de rétention, S M: spectre de masse en mode impact électronique, Ref: Composés identifiés à partir des données de la littérature König et Coll., 2001, PHC1 : *Pinus halepensis* récolté au mois du Janvier, PHC2 : *Pinus halepensis* récolté au mois de Mars, PHC3 : *Pinus halepensis* récolté au mois d'Avril, PHC4 : *Pinus halepensis* récolté au mois de Mai, PHC5 : *Pinus halepensis* récolté au mois de Juin, PHC6 : *Pinus halepensis* récolté au mois de Septembre, PHC7 : *Pinus halepensis* récolté au mois d'Octobre

Annexes

Tableau 03 : Evolution de la composition chimique des huiles essentielles de *Pinus halepensis* en fonction du temps de séchage (Fekih,2014).

N° Composés ^a	IR _{LIT} ^b	IR _c	S1	S2	S3	S4	S5	Identification
1 α -Thujène	922	923	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3	RI-MS
2 α -Pinène	931	932	37,6	14,9	14,6	11	13,3	RI-MS
3 Camphène	943	944	0,5	0,2	0,2	0,1	0,2	RI-MS
4 Sabinène	964	966	tr	2,4	2,4	1,9	1,6	RI-MS
5 β -Pinène	970	971	2,4	1,4	1,2	1,0	1,0	RI-MS
6 Myrcène	970	983	1,3	29,6	33,7	25,0	28,7	RI-MS
7 α -Phélandrène	997	998	-	0,1	-	1,1	1,2	RI-MS
8 3-Carène	1005	1006	0,2	1,9	1,6	0,3	0,2	RI-MS
9 α -Terpinène	1008	1010	tr	0,5	0,21	0,1	0,4	RI-MS
10 m-Cymène	1010	1012	-	0,3	0,3	-	1,0	RI-MS
11 β -Phélandrène	1021	1021	1,1	0,8	0,6	0,5	0,5	RI-MS
12 Limonène	1020	1021	0,8	0,7	0,6	0,4	0,5	RI-MS
13 Z- β -Ocimène	1024	1025	tr	0,1	tr	tr	0,5	RI-MS
14 E- β -ocimène	1034	1036	tr	0,8	0,5	0,5	0,4	RI-MS
15 γ -Terpinène	1047	1049	tr	0,8	0,4	0,5	0,4	RI-MS
16 Terpinolène	1078	1082	0,2	5,2	3,0	3,4	2,6	RI-MS
17 Linalool	1080	1084	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	RI-MS
18 Perillène	1090	1099	-	0,1	0,1	0,1	0,1	RI-MS Ref
19 Cis-p-menth-2-en-1-ol	1108	1107	-	0,1	0,1	-	-	RI-MS
20 Trans-p-menth-2-en-1-ol	1113	1117	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	RI-MS
21 Terpinène-4-ol	1161	1164	0,1	1,9	1,2	0,1	0,3	RI-MS
22 α -Terpinolène	1179	1175	0,4	0,3	0,1	-	tr	RI-MS
23 Acétate de bornyl	1269	1268	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	RI-MS
24 Aceéate de citronéllyl	1331	1333	0,1	tr	-	tr	tr	RI-MS
25 Aceéate de néryl	1342	1342	0,1	0,2	-	-	0,2	RI-MS
26 Acétate de géranyl	1361	1360	0,2	0,1	0,1	-	0,1	RI-MS
27 α -Copaène	1379	1373	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	RI-MS
28 Trans-Caryophyllène	1424	1418	9,4	10,6	16,3	16,5	15,8	RI-MS
29 α -Humulène	1456	1449	1,5	2,0	2,8	3,0	1,4	RI-MS
30 2-Phénylethyl isovalérate	1463	1468	0,1	11,6	7,3	8,2	11,0	RI-MS
31 Germacrène D	1480	1474	0,1	0,1	0,3	0,2	tr	RI-MS
32 α -Muuroène	1496	1492	0,2	tr	0,4	0,4	0,4	RI-MS
33 δ -Cadinène	1516	1513	0,6	0,2	0,2	0,2	0,3	RI-MS
34 E- α -Bisabolène	1532	1532	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	RI-MS
35 Phénylethyl TiglateE	1547	1546	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	RI-MS

Annexes

36 Phényléthyl Tiglate	Z	1559	1568	0,3	1,5	tr	1,9	0,2	RI-MS Ref
37 Oxide de caryophyllène		1576	1583	0,2	0,5	1,7	0,5	3.0	RI-MS
38 Guaiol		1591	1592	-	0,3	0,3	0,5	0,5	RI-MS
39 Humulène époxyde		1601	1613	0,1	0,2	tr	0,1	0,1	RI-MS
40 Epi-Cubenol		1624	1625	0,1	0,1	-	0,1	0,2	RI-MS
41 Tau-Cadinol		1632	1633	0,1	0,1	-	-	0,1	RI-MS
42 T-Muurolol		1634	1638	0,1	0,1	-	0,3	0,2	RI-MS
43 α -Cadinol		1645	1640	-	0,2	0,1	-	-	RI-MS
44 Bulnésol		1659	1666	-	tr	-	-	-	RI-MS
45 Cembrène		1938	1940	tr	0,6	0,2	0,3	1,1	RI-MS Ref
46 m-Camphorène		1947	1939	-	0,1	0,5	1,3	0,2	RI-MS Ref
47 Cembrène A		1962	1951	tr	0,2	0,2	0,5	0,4	RI-MS Ref
48 p-Camphorène		1980	1974	0,1	tr	0,1	0,4	tr	RI-MS Ref
49 Géranyl Linalool		2037	2037	3,1	3,6	3,7	12,7	3.0	RI-MS Ref
Taux d'identification %				62.2	95,7	96,1	94,2	93,3	

Composés hydrocarbonés(%)	57.2	74.6	81.1	69.4	72.9
Monoterpènes hydrocarbonés(%)	44.6	60.5	59.8	46.2	52.9
Ssesquiterpènes hydrocarbonés(%)	12.5	13.2	20.3	20.7	18.3
Diterpènes hydrocarbonés (%)	0.1	0.9	1.0	2.5	1.7
Composés oxygénés(%)	5	21.1	15.0	24.8	19.3
Momnoterpènes oxygénés(%)	0.8	2.7	1.8	0.4	1.0
Sesquiterpènes oxygénés(%)	0.6	1.5	2.1	1.5	4.1
Diterpènes oxygénés(%)	3.1	3.6	3.7	12.7	3.0
Composés oxygénés non-terpéniques (%)	0.5	13.	7.4	10.2	11.2

^aOrdre d'élution est donné sur colonne apolaire (Rtx-1). ^bRI_{LIT} : indices de rétention de la littérature sur colonne apolaire reportés à partir de König et Coll., 2001 et NIST, 2005, ^c RI_a : indices de rétention sur colonne apolaire Rtx-1, IR : indices de rétention, S M: spectrométrie de masse en mode impact électronique, Ref: des données de la littérature König et Coll., 2001, S1 : matière végétale fraîche, S2 : séchage pendant 15 jours, S3 : séchage pendant 1 mois, S4 : séchage pendant 2 mois, S5 : séchage pendant 4 mois

Résumé

ملخص :

يُظهر التحليل البيولوجي الجغرافي أن هناك اختلافات نوعية وكمية في التركيب الكيميائي للزيت الأساسي لنبات الصنوبر الحلبي *Pinus halepensis* الذي يختلف بشكل كبير خلال المراحل الفينولوجية التي يمر بها النبات بحيث يكون المرود عال في مرحلة الإزهار. وكذلك مرود الزيوت الأساسية هو أكثر أهمية في المناطق الواقعة تحت المناخ الحيوي الرطب و شبه الرطب مقارنة بالمناطق المتواجدة في المناخ الحيوي شبه الجاف ، و أكثر أهمية في الارتفاعات المنخفضة مقارنة بالارتفاعات العالية. لقد ثبت أن زيت *Pinus halepensis* غني بـ β -myrcène، β -caryophyllène، β -pinene و α -terpinolene كمكونات رئيسية. كما تم اكتشاف مركبات أخرى مثل α -caryophyllene و Sabinene و β -pinene و α -terpinolene و phenyl-ethyl-isovalerate بنسب مئوية منخفضة، زيادة على هذا أظهرت الزيوت الأساسية أنشطة كبيرة مضادة للأكسدة، و الميكروبات والفطريات ، ويبدو أن استعمالها كمبيدات للنباتات الضارة أكثر فعالية من استعمالها كمبيدات للفطريات.

الكلمات المفتاحية: *Pinus halepensis* ، زيت أساسي، تركيب كيميائي، تقطير مائي، محصول.

Résumé

L'analyse de la bibliographie fait ressortir qu'il existe des différences qualitative et quantitative dans la composition chimique des huiles essentielles de *Pinus halepensis*, qui varie d'une manière significative avec les stades phénologiques de la plante montrant un rendement élevé au stade de floraison. En outre, leur rendement est plus important dans les régions situées à l'étage bioclimatique humide et sub-humide que dans les régions situées dans l'étage sub-aride , et dans les basses altitudes que dans les hautes altitudes.

L'huile de *Pinus halepensis* s'est révélée être riche en monoterpènes hydrocarbonés, β -caryophyllène, β -myrcène, avec α -pinène comme constituant majoritaire, d'autres composés tels que l' α -humulène, et l'aromadendrene, l' α -caryophyllène, la Sabinène, le β -pinène, l' α -terpinolène et le phényl-éthyl-isovalérate ont été détectés avec des pourcentages moins élevés. Ainsi, les huiles essentielles étudiées ont mis en évidence d'importantes activités antioxydantes, antibactériennes et antifongiques et semble avoir plus de valeur comme bioherbicide que comme biofungicide.

Les mots clés : *Pinus halepensis*, huile essentielle, composition chimique, Hydrodistillation, Rendement.

Abstract

The analysis of the bibliography highlights that there are qualitative and quantitative differences in the chemical composition of the essential oil of *Pinus halepensis*, which varies significantly with the phenological stages of the plant showing a high yield at the stage of flowering. moreover, the yield is more important in the regions located in the humid and sub-humid bioclimatic stage than in the regions located in the sub-arid stage, and in the low altitudes than in the high altitudes.

Pinus halepensis oil has been shown to be rich in hydrocarbon monoterpenes, β -caryophyllene, β -myrcene, with α -pinene as the major constituent. The other compounds such as α -humulene, and aromadendrene, l ' α -caryophyllene, Sabinene, β -pinene, α -terpinolene and phenyl-ethyl-isovalerate were detected with lower percentages. Thus, the essential oils studied have showed significant antioxidant, antibacterial and antifungal activities and seem to have more value as a bioherbicide than as a biofungicide.

The key words: *Pinus halepensis*, essential oil, chemical composition, Hydrodistillation, Yield.