

Etude de la composition chimique des huiles essentielles de *Psiadia altissima* (Asteraceae), plante médicinale endémique de Madagascar

Norohariliva Holiniaina RAKOTOMALALA¹, André RAZAFIMANDEFITRA¹,
Delphin RABEHAJA² et Jocelyne RASOLONDRAMANITRA^{1*}

¹ Laboratoire de Chimie Organique, Département Génie Chimique de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo (ESPA), BP 1500 Antananarivo 101, Madagascar

² Laboratoire d'Analyses d'Huiles Essentielles, Institut Malgache de Recherches Appliquées (IMRA), BP 3833 Antananarivo 101, Madagascar

* Correspondance, courriel : j.rasolondramanitra@moov.mg

Résumé

La composition chimique des huiles essentielles de la plante endémique de Madagascar *Psiadia altissima* Benth et Hook (Asteraceae) obtenues par hydrodistillation à partir de différents organes du végétal, puis analysées par CPG (IK) et RMN ¹³C montre une variabilité de la teneur des constituants principaux, bien que le β-pinène soit le composant majoritaire de toutes les huiles. Les feuilles ont donné le meilleur rendement en huile avec un effet favorable lorsque le végétal évolue sur un terrain aride.

Mots-clés : *Psiadia altissima*, Asteraceae, huiles essentielles, composition chimique, CPG, RMN ¹³C.

Abstract

Chemical composition of the essential oils from *Psiadia altissima* (Asteraceae) a medicinal plant endemic of Madagascar

The chemical composition of essential oils obtained by hydrodistillation from different parts of *Psiadia altissima* Benth et Hook (Asteraceae) endemic plant of Madagascar showed variability in the content of the main components, β-pinene being the predominant component in each oil analysed by means of GC and ¹³C-NMR. The leaves were found to afford the highest oil yield especially those collected from plant growing on arid soil.

Keywords : *Psiadia altissima*, Asteraceae, essential oils, chemical composition, GC, ¹³C-NMR.

1. Introduction

La flore de Madagascar est l'une des plus riches et des plus variées au monde. L'espèce *Psiadia altissima* est une plante vivace aromatique endémique de Madagascar, appartenant à la famille des Astéracées [1]. Elle est largement distribuée dans l'île, et des plants sauvages occupent spontanément les zones de végétation dévastées par les feux de brousse [2]. Elle se présente comme un arbuste d'environ 2 mètres de haut.

La plante connaît diverses utilisations traditionnelles ; elle est indiquée comme expectorant [3], ou encore pour soigner les maladies de la peau comme les abcès et les bubons [4]. Une décoction de tiges et de feuilles est indiquée comme remède pour soigner la diarrhée [4, 5]. Bien que l'huile essentielle de la partie aérienne de la plante soit commercialisée par quelques producteurs locaux, la production en tonnage d'huile essentielle n'est pas répertoriée, et la part à l'exportation n'est pas quantifiée pour ce produit à valeur ajoutée qui gagne à être développé. Cela nous a incités à entreprendre une étude approfondie de la composition chimique des huiles essentielles de la plante. L'influence de deux facteurs sera examinée dans la présente étude, à savoir, le type d'habitat du végétal (terrain aride, bord de rivière), et l'organe du végétal (feuilles, fleurs, tiges et racines). Pour la première fois, l'huile essentielle de feuilles a été analysée par la méthode récente de RMN de carbone 13 de mélange développée par TOMI et al. [6].

2. Matériel et méthodes

2-1. Collecte et identification botanique

Les échantillons végétaux ont été collectés à Ambatofotsy, zone localisée à 21 km au sud de la capitale Antananarivo, dans le district d'Antananarivo-Atsimondrano, région d'Analamanga (Madagascar). Leur identification a été réalisée par les botanistes du parc botanique et zoologique de Tananarive (PBZT). La période de collecte correspond à la saison sèche, soit entre mi-juillet et fin septembre. L'herbier de la **Figure 1** représente une tige feuillée et une inflorescence de la plante.



Figure 1 : *Herbier de Psiadia altissima*

2-2. Extraction des huiles essentielles

Les feuilles, tiges, fleurs et racines fraîches de *Psiadia altissima* collectées sur deux types d'habitat, l'un en terrain aride et l'autre en bordure de rivière, sont soumises séparément à une hydrodistillation sur un appareil de type Clevenger selon le protocole décrit dans la pharmacopée britannique [7].

2-3. Analyses des huiles essentielles

Un échantillon d'huile essentielle de feuilles a été analysé par la méthode GPG/IK combinée à la RMN ¹³C de l'huile totale afin de définir le profil type d'une huile essentielle de *Psiadia altissima*. L'analyse CPG a été réalisée sur un chromatographe Clarus Perkin-Elmer autosystem équipé de colonnes capillaires (longueur 50 m ; diamètre intérieur 0,22 mm ; épaisseur de film 0,25 µm) polaire BP-20 (polyéthylène glycol) et apolaire BP-1 (polydiméthylsiloxane) ; gaz vecteur hélium ; température du four 60°C à 220°C à 2°C/min avec un palier à 220°C pendant 20 min ; injecteur à 250°C ; détecteur FID à 250°C. L'analyse en CPG permet à la fois de quantifier chaque constituant de l'huile, et de le caractériser par la valeur de son indice de rétention IK.

Le spectre RMN ¹³C de l'huile essentielle totale a été enregistré sur un appareil BRUKER AVANCE 400 opérant à 100.63 MHz avec une sonde de 5 mm. L'enregistrement de spectre est effectué dans le chloroforme deutérié (CDCl₃) utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne, et avec une largeur spectrale de 250 ppm. Le principe consiste à attribuer les raies de résonance de chacun des atomes de carbone de chaque constituant de l'huile essentielle à partir du spectre du mélange, par comparaison des valeurs expérimentales de déplacement chimique à celles de molécules de référence répertoriées dans une bibliothèque informatisée (banque de données). Cette démarche aboutit à une identification des molécules individuelles de l'huile ayant une teneur minimale de 0,5 %. Pour les études de variabilité, les échantillons d'huiles essentielles ont été analysés sur un chromatographe en phase gazeuse TRACE 1300 muni de colonne capillaire Rtx wax (longueur 30 m ; diamètre intérieur 0,32 mm ; épaisseur de film 0,25 µm) ; température du four 50°C à 250°C (5°C/min) ; gaz vecteur hydrogène ; injecteur à 260°C ; détecteur FID à 260°C. L'identification moléculaire a été réalisée par la méthode des indices de rétention (IR) [8].

3. Résultats

Les huiles essentielles obtenues sont d'aspect liquide mobile et limpide. La couleur est généralement jaune à jaune orangé selon l'organe du végétal.

3-1. Rendement en huile essentielle

Les valeurs de rendement en huile essentielle présentées dans le **Tableau 1** indiquent que tous les organes du végétal sont le siège de sécrétion d'huile essentielle. Les valeurs les plus élevées sont obtenues avec les feuilles, soit 0,14 % et 0,20 %, et les plus faibles sont attribués aux racines, soit 0,01 % et 0,02 %. Par ailleurs, on constate que la teneur en huile essentielle pour chaque organe considéré est plus élevée pour un végétal évoluant sur terrain aride que pour un végétal évoluant en bordure de rivière.

Tableau 1 : Teneur en huile essentielle de *Psiadia altissima* d'ambatofotsy

Organe de la plante	Bord de rivière				Terrain aride			
	Feuilles	Tiges	Fleurs	Racines	Feuilles	Tiges	Fleurs	Racines
Rendement [%]	0,14	0,06	0,09	0,01	0,20	0,08	0,10	0,02

3-2. Composition chimique

3-2-1. Profil type

L'analyse en CPG combinée à la RMN ¹³C a permis d'établir le profil type d'huile essentielle de feuilles de *Psiadia altissima* par l'identification de 62 composés qui représentent 96 % de l'huile essentielle. Ces résultats sont donnés dans le **Tableau 2** où les valeurs de IK des composés ont été comparées à celles d'une banque de données du laboratoire où ont été effectuées les analyses.

Tableau 2: Composition chimique d'huile essentielle de feuilles de *Psiadia altissima* analysée par CPG/IK et RMN ¹³C

N°	Constituant	IK banque		IK calculé		%	Identification	
		IK _{apol}	IK _{pol}	IK _{apol}	IK _{pol}		IK	RMN ¹³ C
1	Hex-3-èn-1-ol Z	833	1382	833	1380	0,30	+	-
2	α-thujène	922	1022	923	1023	0,19	+	-
3	α-pinène	931	1022	931	1025	4,40	+	+
4	α-fenchène	942	1056	942	1061	0,01	+	-
5	camphène	943	1066	944	1070	0,45	+	+
6	sabinène	964	1120	966	1123	0,35	+	-
7	β-pinène	970	1110	973	1116	54,63	+	+
8	myrcène	979	1159	981	1162	2,52	+	+
9	α-phellandrène	997	1164	996	1167	0,02	+	-
10	α-terpinène	1008	1178	1010	1182	0,03	+	-
11	p-cymène	1011	1168	1012	1172	0,17	+	-
12	1,8-cinéole	1020	1209	-	1212	0,41	+	-
13	limonène	1020	1199	1022	1203	11,42	+	+
14	β-phellandrène	1021	1208	1022	1203	0,70	+	+
15	(Z)-β-ocimène	1024	1230	1025	1233	0,06	+	-
16	(E)-β-ocimène	1034	1247	1037	1251	2,49	+	+
17	terpinolène	1078	1280	1079	1284	0,35	+	-
18	linalol	1081	1544	1083	1542	0,94	+	+
19	camphre	1123	1517	1123	1529	0,10	+	-
20	terpinèn-4-ol	1161	1600	1161	1597	0,24	+	-
21	α-terpinéol	1179	1700	1172	1691	0,75	+	+
22	nérol	1207	1790	-	1794	0,03	+	-
23	géraniol	1232	1837	-	1840	0,04	+	-
24	δ-élémente	1337	1467	1335	1467	0,01	+	-
25	Eugénol	1337	2176	1335	2174	0,04	+	-
26	α-cubébène	1350	1452	1348	1457	0,09	+	-
27	méthyleugénol	1367	2009	1368	2006	0,04	+	-
28	longicyclène	1377	1497	1379	1493	0,20	+	-
29	α-copaène	1379	1488	1375	1492	0,40	+	+
30	(Z)-isoeugénol	1379	2262	1379	2263	0,02	+	-
31	β-élémente	1388	1589	1387	1588	0,21	+	-
32	longifolène	1416	1474	1417	1470	0,06	+	-
33	(E)-β-caryophyllène	1424	1591	1417	1595	0,77	+	+
34	aromadendrène	1447	1611	1445	1606	1,24	+	+
35	α-humulène	1456	1665	1450	1667	0,65	+	+
36	allo-aromadendrène	1462	1638	1468	1636	0,03	+	-
37	γ-muuroolène	1471	1681	1470	1685	0,20	+	-

38	γ -curcumène	1474	1682	1473	1672	0,42	+	-
39	germacrène D	1480	1704	1475	1706	0,73	+	+
40	α -farnésène (E,Z)	1479	1721	1481	1721	0,20	+	-
41	β -sélinène	1483	1712	1485	1711	0,03	+	-
42	cubébol-4-épi	1487	1870	1491	1870	0,06	+	-
43	α -sélinène	1495	1716	1494	1716	0,19	+	-
44	γ -cadinène	1496	1752	1494	1754	0,08	+	-
45	lédène	1498	1697	1494	1702	3,91	+	+
46	α -farnésène (E,E)	1501	1744	1506	1755	0,33	+	-
47	cubébol	1509	1924	1509	1936	0,15	+	-
48	δ -cadinène	1516	1752	1514	1754	0,99	+	+
49	α -cadinène	1535	1785	1537	1786	0,08	+	-
50	(E)-nérolidol	1546	2037	1546	2033	0,15	+	-
51	palustrol	1567	1920	1569	1923	0,11	+	-
52	oxyde de caryophyllène	1576	1980	1569	1996	0,03	+	-
53	globulol	1580	2074	1581	2074	0,03	+	-
54	viridiflorol	1591	2089	1591	2083	2,66	+	+
55	lédol	1600	2029	1595	2020	0,13	+	-
56	cubéno-1,10-diépi	1610	2059	1610	2056	0,10	+	-
57	T-muurolol	1628	2179	1628	2177	0,12	+	-
58	T-cadinol	1628	2163	1628	2150	0,12	+	-
59	α -cadinol	1641	2228	1634	2240	0,36	+	-
60	β -eudesmol	1641	228	-	2231	0,10	+	-
61	cubéno-1	1635	2066	1637	2071	0,16	+	-
62	nérolidol-9-hydroxy	1706	2562	1708	2556	0,20	+	-
Total des composés identifiés						96,00		
Composés non identifiés						4,00		
Total						100		

La **Figure 2** permet de visualiser la répartition des constituants de l'huile essentielle lorsqu'ils sont regroupés par familles chimiques.

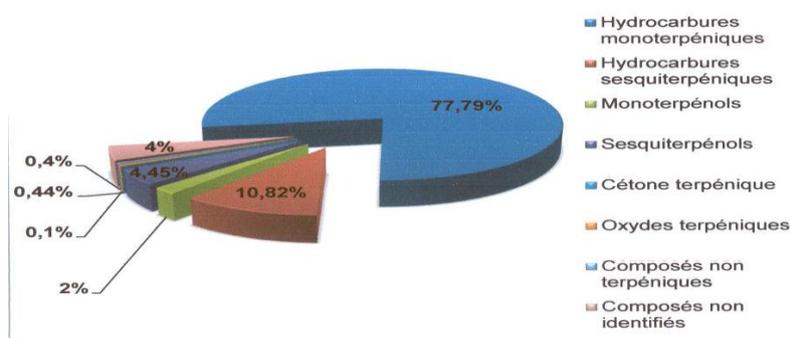


Figure 2 : Répartition par familles chimiques des constituants de l'huile essentielle de feuilles de *Psiadia altissima*

On constate que les hydrocarbures terpéniques sont les composés majoritaires de l'huile essentielle, soit près de 89 % de l'huile qui se répartissent en monoterpènes (77,79 %) et sesquiterpènes (10,82 %). L'huile essentielle est caractérisée par une présence massive de β -pinène (54,63 %), et les autres hydrocarbures terpéniques de teneur appréciable sont le limonène (11,42 %), l' α -pinène (4,40 %), le lédène (3,91 %), le myrcène (2,52 %) et le (E)- β -ocimène (2,49 %). Les produits oxygénés sont généralement de teneur inférieure à 1 % excepté le viridiflorol qui apparaît avec une teneur de 2,66 %.

3-2-2. Variabilité selon l'organe du végétal

Sur la base de ce profil type, la comparaison de la composition chimique des huiles essentielles des différents organes de *Psiadia altissima* basée sur la variation de teneur des constituants principaux est présentée dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Comparaison des huiles essentielles des différents organes de *Psiadia altissima*

Constituant	Feuilles %	Fleurs %	Tiges %	Racines %
α -pinène	4,40	1,61	3,88	1,71
β -pinène	54,63	34,96	58,65	31,40
myrcène	2,52	1,07	4,87	0,85
limonène	11,42	1,18	1,19	2,39
(E)- β -ocimène	2,49	-	3,28	0,88
lédène	3,91	0,25	-	-
viridiflorol	2,66	0,15	-	-
Oxyde de caryophyllène	0,03	7,4	0,39	0,43
δ -cadinène	0,99	3,86	1,97	4,56

Le β -pinène est le constituant majoritaire dans l'huile essentielle de tous les organes du végétal ; la teneur est cependant plus importante dans les feuilles et les tiges, 54,63 % et 58,65 % respectivement, contre 34,96 % et 31,40 % dans les fleurs et les racines. A part cette caractéristique commune, chaque huile essentielle a sa particularité :

- les feuilles ont une teneur élevée en limonène, 11,42 %, soit dix fois plus élevée que dans les autres organes. C'est aussi dans les feuilles qu'on trouve le taux le plus élevé en viridiflorol ;
- dans les fleurs, tous les hydrocarbures terpéniques ont diminué sensiblement en teneur, le (E)- β -ocimène ayant disparu de l'huile. C'est la seule huile essentielle qui contient de l'oxyde de caryophyllène à une teneur appréciable, soit 7,4 % contre moins de 0,5 % dans les autres huiles, et le δ -cadinène est aussi à mentionner pour sa teneur de près de 4 % ;
- les tiges ont la teneur la plus élevée en β -pinène, myrcène et (E)- β -ocimène. Les composés oxygénés sont très faiblement représentés ;
- dans les racines, le δ -cadinène est relativement important tandis que les hydrocarbures monoterpéniques sont souvent de moindre teneur par rapport aux trois autres huiles.

3-2-3. Variabilité selon l'habitat du végétal

Les **Tableaux 4 et 5** présentent les constituants principaux identifiés respectivement dans les huiles essentielles de feuilles et de racines du végétal évoluant sur deux types d'habitat, en bordure de rivière et en terrain aride.

Tableau 4 : Comparaison des profils d'huiles essentielles de feuilles selon l'habitat

Constituant	Bord de rive %	Terrain aride %
α -pinène	3,92	3,30
β -pinène	45,96	49,72
Myrcène	1,65	1,60
Limonène	9,33	4,71
(E)- β -ocimène	4,94	5,92
Lédène	3,03	2,05
Viridiflorol	0,05	0,07

Tableau 5 : Comparaison des profils d'huiles essentielles de racines selon l'habitat

Constituant	Bord de rive %	Terrain aride %
α -pinène	1,71	0,94
β -pinène	31,4	29,53
Myrcène	0,85	0,96
Limonène	2,39	1,61
(E)- β -ocimène	0,88	1,45
δ -cadinène	4,56	3,30

Pour les feuilles, les deux profils du **Tableau 4** sont quasiment les mêmes, en particulier, les quatre produits caractéristiques que sont le β -pinène, le limonène, l' α -pinène et le (E)- β -ocimène sont bien présents dans les deux huiles essentielles. A l'exception du limonène qui est de teneur moindre sur site aride (4,71 % contre 9,33 %), les trois autres monoterpènes sont de teneurs comparables dans les deux huiles essentielles. Concernant les huiles essentielles de racines, les profils donnés dans le **Tableau 5** sont également comparables ; le β -pinène représente environ 30 % de l'huile quelque soit l'habitat du végétal, et constitue le produit majoritaire, et le δ -cadinène est l'autre constituant qui apparaît dans les deux huiles à une teneur appréciable de 4,56 % et 3,30 % respectivement.

4. Discussion

Les huiles essentielles de *Psiadia altissima* obtenues à partir des différents organes du végétal présentent une caractéristique commune qui est la prédominance de β -pinène dans la composition chimique des huiles. C'est dans les tiges et les feuilles qu'on trouve les teneurs les plus élevées en ce composé, 58,65 % et 45,96 % respectivement, mais la teneur est aussi importante dans les fleurs et les racines, 34,96 % et 31,40 % respectivement.

Chaque huile est cependant caractérisée par la présence supplémentaire d'un ou de deux constituants de teneur appréciable :

- limonène et viridiflorol dans les feuilles ;
- oxyde de caryophyllène et δ -cadinène dans les fleurs ;
- myrcène et (E)- β -ocimène dans les tiges ;
- δ -cadinène dans les racines.

Par ailleurs, une étude de variabilité selon l'habitat du végétal a montré que la qualité de l'huile essentielle ne semble pas dépendre du type d'habitat. En effet, des échantillons collectés dans la même localité, mais l'un en bordure de rivière et l'autre sur un terrain aride ont fourni des huiles essentielles de profil chromatographique comparable. D'autres auteurs ont analysé l'huile essentielle de feuilles par la méthode de couplage CPG/SM [9] et ont trouvé une teneur en β -pinène de près de 40 %. Le limonène, le (E)- β -ocimène et le δ -cadinène ont été aussi détectés, mais avec des teneurs différentes de celles de notre échantillon. Ces variations pourraient être attribuées à l'influence de facteurs tels que la saison de collecte ou encore l'origine géographique de l'échantillon végétal étudié [10]. La RMN du carbone 13 appliquée à l'analyse de notre échantillon a permis d'identifier chaque constituant de teneur au moins égale 0,5 % ; c'est la première fois que la composition chimique de l'huile essentielle de feuilles de *Psiadia altissima* est étudiée par cette méthode récente qui assure une identification fiable des molécules susceptibles de subir des modifications, par exemple lors d'une analyse en spectrométrie de masse. C'est le cas notamment des composés sesquiterpéniques dont on a pu confirmer dans la présente étude la structure de certains d'entre eux. Des applications de la RMN du carbone 13 de mélanges ont été rapportées pour l'étude d'huiles essentielles de végétaux typiques de la Corse [11], puis étendues à l'étude d'huiles essentielles de plantes du continent africain [12] et de plantes endémiques de Madagascar [13].

5. Conclusion

L'étude chimique des huiles essentielles de *Psiadia altissima* a montré que la composition chimique des huiles essentielles distillées à partir des différents organes du végétal peut varier malgré une caractéristique commune qui est la présence majoritaire de β -pinène. La qualité de l'huile ne semble pas dépendre du type d'habitat dans lequel évolue le végétal, mais le rendement est plus avantageux lorsque le végétal pousse sur un terrain de type aride, et ce sont les feuilles et les fleurs qui donnent le meilleur rendement. Ces résultats pourront aider à l'exploitation rationnelle de cette plante endémique à Madagascar que l'on trouve abondamment dans l'île, et qui est encore insuffisamment valorisée.

Remerciements

Nous sommes sincèrement reconnaissants au laboratoire « Equipe Chimie et Biomasse », UMR 6134 SPE de l'université de Corse-CNRS pour l'enregistrement de spectre de RMN 13 C et l'analyse en CPG pour la détermination des valeurs de IK.

Références

- [1] - H. HUMBERT, *Flore de Madagascar et des Comores, 189^{ème} famille, Composées (Compositae)*, Museum National d'histoire Naturelle, Paris, tome II (1962) 267 - 309.
- [2] - P. DANTHU, M. RAKOTOBÉ, P. MAUCLERE, H. ANDRIANOELISOA, O. BEHRA, V. RAHAJANIRINA, B. MATHEVON, E. RALEMBOFETRA et P. COLLAS de CHATELPERRON, Essential oil production increases value of *Psiadia altissima* fallows in Madagascar's eastern forests, *Agroforestry Systems*, 72 (2) (2008) 127 - 135.
- [3] - P. BOITEAU, *Précis de matière médicale malgache*, La librairie de Madagascar, (1979).
- [4] - R. BOST, Pharmacopée malgache, *Mém. Inst. Sci. Madagascar, Série B, Tome X* (1961).
- [5] - M. DEBRAY, H. JACQUEMIN et R. RAZAFINDRAMBAO, Contribution à l'inventaire des plantes médicinales de Madagascar, *Travaux et documents de l'ORSTOM*, 8 (1971) 49 - 150.
- [6] - F. TOMI et J. CASANOVA, Contribution de la RMN du carbone 13 à l'analyse des huiles essentielles, *Annales Fals. Expertise Chim*, 93 (2000) 314 - 329.
- [7] - British Pharmacopoeia. London : HMSO, (1988).
- [8] - J. F. GARDAIS, Ph. GORIN, A. PREVOT, J. SERPINET, J. TRANCHANT et G. UNTZ, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 3^è édition, ed. Masson, Paris, (1982) 302 - 314.
- [9] - A. R. P. RAMANOELINA et R. E. J. RASOARAHONA, Chemical composition of leaf oil of *Psiadia altissima* (Compositae), *J. Essent. Oil Res.*, 6 (1994) 565 - 570.
- [10] - F. B. TOUMI, M. BENYAHIA, L. HAMEL, H. MOHAMEDI et L. BOUDAGHEN, Etude comparative de la composition chimique des huiles essentielles de *Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters originaire d'Algérie, *Acta Botanica Gallica : Botany Letters*, 158 (1) (2011) 93 - 100.
- [11] - M. PAOLI, A-M. NAM, V. CASTOLAT, J. CASANOVA et A. BIGHELLI, Chemical variability of the wood essential oil of *Cedrus atlantica* MANETTI from Corsica, *Chemistry and Biodiversity*, 8 (2011) 344 - 351.
- [12] - Z. A. OUATTARA, J. B. BOTI, C. A. AHIBO, Y-A. BEKRO, J. CASANOVA, F. TOMI et A. BIGHELLI, Composition and chemical variability of Ivorian *Polyalthia oliveri* leaf oil, *Chemistry and Biochemistry*, 13 (3) (2016) 293 - 298.
- [13] - D. J. R. RABEHAJA, H. IHANDRIHARISON, A. Y. RANDRIANIRINA, P. A. R. RAMANOELINA, A. BIGHELLI, J. CASANOVA et F. TOMI, Combined analysis by GC(RI), GC-MS and ¹³C NMR of the essential oil from *Tana bojeriana* (Apiaceae), an endemic species of Madagascar, *Analytical Chemistry Letters*, 1 (2) (2011) 130 - 134.