

RÉSULTATS D'ANALYSES DE L'HUILE ESSENTIELLE DE MARJOLAINE CULTIVÉE EN TUNISIE

N. BEN HAMIDA - BEN EZZEDDINE *, M. M. ABDELKEFI *, M. M. CHAABOUNI **

* *Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie,
1060 Tunis, Tunisie*

** *École Supérieure des Industries Alimentaires, 58, Avenue Alain Savary, 1003 Tunis, Tunisie*

(Soumis en mai 1998, accepté en janvier 1999)

RESUME : L'huile essentielle obtenue par hydrodistillation de la partie aérienne de la marjolaine récoltée à Sfax (Tunisie) a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC) et par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS). Cette étude a montré que l'huile est formée essentiellement de terpinèn-4-ol (32,84%) et de γ -terpinène (9,85%).

Mots clés : marjolaine, huile essentielle, GC-MS, terpinèn-4-ol, *Origanum Majorana L.*

ABSTRACT : The essential oil obtained by hydrodistillation of marjoram commonly cultivated in Sfax (Tunisia) was analysed by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The terpinen-4-ol (32,84%) and the γ -terpinene (9,85%) are the main components of the oil.

Key words : marjoram, essential oil, GC-MS, terpinen-4-ol, *Origanum Majorana L.*

INTRODUCTION

Les noms vernaculaires « marjolaine » ou « origan » ont depuis longtemps désigné plusieurs plantes aromatiques de la famille des labiacées, en particulier *Origanum Vulgare L.* et *Origanum Majorana L.* [1]. Le nom systématique de la marjolaine est *Origanum Majorana L.* [2]. Cette plante est cultivée dans la région de Sfax (Tunisie). Elle est appelée en tunisien « Mardqouch » ou « Khzéma ». Elle pousse en gerbes ou en touffes de 20 à 40 cm de haut et jusqu'à 1 m de diamètre. Ses feuilles sont petites, ovales, blanchâtres, cotonneuses et douces. Des bractées rouges ou violacées entourent des fleurs d'un blanc verdâtre ou pourpre réunies en bouquets au sommet de la tige. Ses graines sont longues, fines et de couleur marron. Son odeur est agréable et sa saveur épicée et hautement aromatique.

Les différentes espèces du genre *Origanum* sont, d'après la littérature, caractérisées par leur tendance à biosynthétiser des phénols (carvacrol, thymol) [3-7]. Pour certains auteurs, *Origanum Majorana L.* aurait plutôt tendance à former des alcools tertiaires notamment [8-14]. Dans ce travail, nous avons analysé l'huile essentielle de la marjolaine cultivée en Tunisie dans le but de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

PARTIE EXPERIMENTALE

Extraction

100 g de feuilles sèches de marjolaine, cueillies dans la région de Sfax en juillet 1996, sont placés dans un ballon de 2 litres contenant un litre d'eau. Le ballon est surmonté d'un Dean-Stark et d'un réfrigérant ascendant. Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à ce que le distillat devienne parfaitement limpide. La décantation du distillat donne deux phases, une phase organique huileuse et une phase aqueuse qu'on extrait au pentane pour augmenter le rendement en huile essentielle. Le rendement global est de 1,39%.

Certaines caractéristiques physico-chimiques de l'huile obtenue ont été déterminées selon les normes internationales : indice d'acide (IA) = 1,683 ; indice d'ester (IE) = 11,64 ; $n_D^{20} = 1,4709$; couleur : jaune pâle.

Analyses

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) a été réalisée sur un appareil Hewlett-Packard 5890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et couplé à un intégrateur électronique HP-3395. Les conditions analytiques sont les suivantes : une colonne capillaire HP-101 Méthyl Silicone (25m x 0,32mm x 0,3 μ m) ; température de l'injecteur 220°C ; température du détecteur 250°C ; programmation de température de 50°C (2 min) à 160°C (2 min) à raison de 4°C/min ; débit du gaz vecteur (azote) 20 ml/min ; division 1:50 ; volume d'injection 1 μ l.

L'analyse par GC-MS a été effectuée sur un appareil de chromatographie Varian équipé d'une colonne DB-5 (30m x 0,25mm x 0,35 μ m) et couplé à un spectromètre de masse Finnigan Mat (70 eV). Les conditions chromatographiques sont identiques à celles données précédemment.

Identification

L'identification des composants a été réalisée par co-injection de composés authentiques de référence et par la recherche « on-line » des spectres de masse de référence emmagasinés dans la bibliothèque du spectromètre de masse.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau I donne la liste des composants et leur pourcentage en surface relative. La figure 1 représente le tracé chromatographique de l'huile dans les conditions précédemment citées. Les numéros des pics sont ceux du tableau I. Vingt cinq composés sur les trente détectés ont été identifiés, soit 97,01% de la composition de l'huile.

Tableau I : Constituants de l'huile essentielle de marjolaine

N° Pic	Nom des composés	Identification ^a	% ^b
1	Thuyène	MS	1,11
2	α -Pinène	Co-GC	0,35
3	Sabinène	MS	3,91
4	Octan-3-ol	Co-GC	1,10
5	α -Phellandrène	Co-GC	0,22
6	α -Terpinène	MS, Co-GC	5,09
7	p-Cymène	MS, Co-GC	3,84
8,9	Limonène / 1,8-Cinéole	Co-GC	1,46
10	β -Ocimène	MS	0,97
11	γ -Terpinène	MS, Co-GC	9,85
12	E-Hydrate de sabinène	MS	2,84
13	α -Terpinolène	MS	2,17
14	Z-Hydrate de sabinène	MS	8,58
15	Linalool	MS, Co-GC	4,38
16	E-p-Menth-2-èn-1-ol	MS	2,14
17	Z-p-Menth-2-èn-1-ol	MS	1,69
18	Bornéol	Co-GC	0,63
19	Terpinèn-4-ol	MS	32,84
20	α -Terpinéol	MS, Co-GC	5,64
21	Non identifié		0,46
22	M :154	MS	0,81
23	Acétate de linalyl	MS, Co-GC	4,08
24	Thymol	MS, Co-GC	1,36
25	Carvacrol	MS	0,47
26	M :204	MS	0,42
27	Trans Caryophyllène	MS, Co-GC	1,37
29	Non identifié		0,42
28	M :206	MS	0,88
30	Oxyde de caryophyllène	MS	0,92

(^a)Co-GC : temps de rétention identique à celui d'un composé authentique.

(^b) le pourcentage est donné en surface relative des pics (GC-FID).

Le tableau I montre que les constituants majoritaires de l'essence de marjolaine que nous avons étudié sont le terpinèn-4-ol (32,84%), le γ -terpinène (9,85%), le Z-hydrate de sabinène (8,58%) et l' α -terpinéol (5,64%). Les monoterpènes hydrocarbonés représentent une fraction importante de l'huile (25,13%). Dans la fraction des monoterpènes oxygénés non alcooliques, on note la présence de l'eucalyptol et l'acétate de linalyl (4,08%).

Nous avons tenté d'établir une comparaison entre les huiles essentielles de marjolaine, réputées riches en terpinèn-4-ol et Z-hydrate de sabinène provenant de pays méditerranéens et européens. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux monoterpènes hydrocarbonés, au

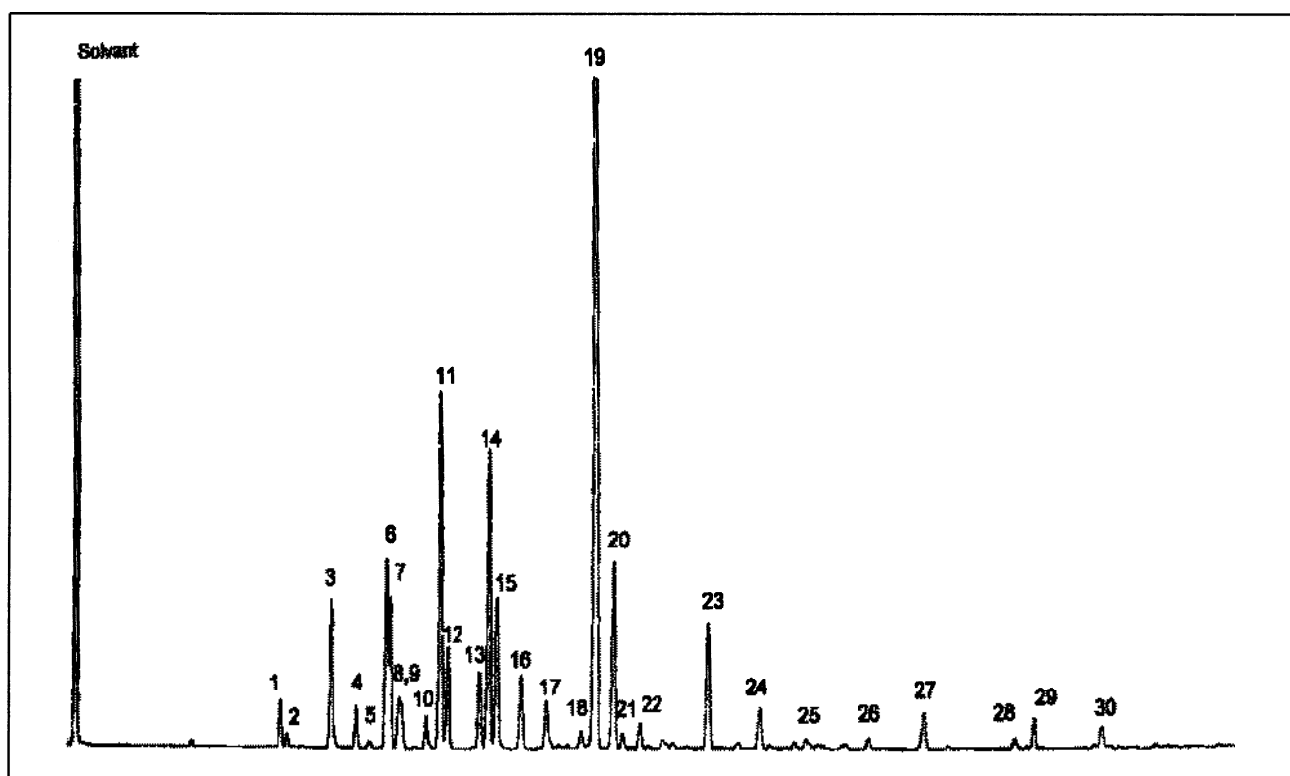


Figure 1 : Chromatogramme de l'huile essentielle de marjolaine.

terpinèn-4-ol, au Z-hydrate de sabinène, à l'E-hydrate de sabinène et à l'ensemble des alcools tertiaires. Le tableau II rassemble les résultats recueillis.

Tableau II : Pourcentages des constituants les plus importants des huiles essentielles de marjolaine de différents pays.

Huile essentielle de marjolaine de :	Terpinèn-4-ol (%)	Z-Hydrate de sabinène (%)	E-Hydrate de sabinène (%)	Alcools tertiaires (%)	Monoterpènes hydrocarbonés (%)	Réf.
Allemagne 1	16,40	13,80	5,00	43,30	28,20	[15]
Allemagne 2	27,80	14,00	4,30	56,80	14,00	[15]
Hongrie 1	21,50	9,70	6,70	47,50	27,40	[15]
Hongrie 2	30,70	12,70	3,60	59,00	8,70	[15]
Égypte 1	31,60	7,10	2,40	53,40	18,60	[15]
Égypte 2	24,00	—	0,80	60,90	4,20	[10]
Roumanie	37,10	18,30	5,60	59,40	21,80	[15]
Portugal	36,30	15,90	3,70	68,90	4,00	[15]
Maroc	23,50	21,50	4,40	55,90	14,60	[8]
Grèce	37,10	1,43	2,14	49,78	14,02	[13]
Tunisie 1	19,80	9,70	3,90	36,80	28,80	[15]
Tunisie 2	32,84	8,58	2,84	58,11	25,13	ce travail

Nous remarquons que les deux constituants majoritaires sont le terpinèn-4-ol (17 à 37%) et le Z-hydrate de sabinène (7 à 22%) qui forment ensemble un pourcentage compris entre 30 et 56% de toutes les huiles essentielles. D'après Oberdieck [15] et Fischer [9], une huile de marjolaine riche en Z-hydrate de sabinène présente de bonnes propriétés aromatiques alors que l'arôme typique de la marjolaine ne se trouve qu'à peine dans le E-hydrate de sabinène. Le pourcentage en Z et E-hydrate de Sabinène dépend de la méthode d'isolation de l'huile essentielle [6, 9, 11] et de la méthode de séchage des feuilles [14]. Il a été démontré que ces deux composés sont les constituants majoritaires lors de l'extraction par un solvant, et qu'ils ont tendance à se décomposer par hydrodistillation [6, 9]. Nous avons trouvé pour l'huile essentielle de marjolaine cultivée à Sfax (Tunisie), le Z-hydrate de sabinène et le terpinèn-4-ol comme constituants majoritaires et ils forment ensemble environ 42% de la composition de l'huile.

D'autres constituants importants dans la composition de l'huile essentielle de marjolaine tunisienne sont l' α -terpinéol (5,64%) et le linalool (4,38%). Dans la littérature, leurs pourcentages respectifs varient entre 3,80 et 8,30% pour le premier et entre 1,70 et 6,60% pour le second. La marjolaine égyptienne (Égypte 2) [10] présente une huile excessivement riche en linalool (30%) c'est un pourcentage anormalement élevé.

D'après le tableau II, le pourcentage en alcools tertiaires varie entre 36 et 69% et dans la majorité des cas, ce pourcentage dépasse les 50%. Il est de 58,11% dans le cas de l'huile essentielle tunisienne (Tunisie 2).

Le pourcentage des monoterpènes hydrocarbonés dans les huiles essentielles citées dans le tableau II varie entre 4 et 29%. Nous avons trouvé un pourcentage de 25,13%. Cette valeur est augmentée par la teneur en γ -terpinène (9,85%).

Généralement, dans les huiles riches en terpinèn-4-ol, les produits phénoliques (thymol et carvacrol) ont un très faible pourcentage ou inexistant [7]. Mais on trouve, exceptionnellement, deux échantillons français qui renferment, à côté du terpinèn-4-ol (20 et 25%), du thymol (11 et 17%) et du carvacrol (19 et 25%) [15]. Un examen approfondi des échantillons étudiés montre qu'ils sont composés respectivement de 15 et 25% d'*Origanum Maru* qui donne une huile riche en produits phénoliques [7]. Cela montre bien qu'il existe deux chimiotypes d'huiles essentielles de marjolaine : huiles riches en terpinèn-4-ol/hydrate de sabinène et huiles riches en produits phénoliques (thymol/carvacrol).

CONCLUSION

Cette étude montre que l'huile essentielle de marjolaine (*Origanum Majorana L.*) cultivée en Tunisie a une forte teneur en alcools tertiaires et une très faible teneur en thymol (1,36%) et carvacrol

(0,47%) et que nos résultats sont conformes à ceux publiés dans la littérature où nous avons rencontré presque tous les composés cités.

Ainsi nous pouvons dire que la différence de composition entre les différentes huiles essentielles de marjolaine est due à : (i) l'origine géographique ; (ii) la méthode d'extraction ; (iii) la méthode de séchage des feuilles ; (iv) une erreur d'identification des plantes par les collecteurs.

Remerciement : Les analyses par GC et GC/MS ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Structurale Organique dirigé par le Professeur Ahmed Baklouti que les auteurs tiennent à remercier vivement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. M. Lawrence, *Perfum & Flavor* **1984**, 9, 41.
- [2] J. H. A. Ietswart, *Taxonomic Revision of the Genus Origanum (Labiatae)*, Leiden Botanical Series, Vol. 4, Leiden University Press, London, **1980**.
- [3] G. Ruberto, D. Biondi, R. Meli, M. Piattelli, *Flavour Frag. J.* **1993**, 8, 197-200.
- [4] K. H. C. Baser, N. Kirimer, G. Tümen, *J. Essent. Oil Res.* **1993**, 5, 577-579.
- [5] C. Harvala, P. Menounos, N. Argyriadou, *Planta Medica* **1987**, 53, 107-109.
- [6] C. Wilkins, J. O. Madsen, *Z. Lebensm Unters Forsch.* **1991**, 192, 214-219.
- [7] E. Sarer, J. J. C. Scheffer, A. Baerheim Svendsen, *J. Med. Plant Res, Planta Medica*, **1982**, 46, 236-239.
- [8] M. Berrada, M. Ait Igri, S. Fkih Tetouani, J. Bellakhdar, *Al Biruniya, Rev. Mar. Pharm.* , **1988**, 4, 27-33.
- [9] N. Fischer, S. Nitz, F. Drawert, *Flavour Fragr. J.* **1987**, 2, 55-61.
- [10] A. A. Ali, M. A. Makboul, M. H. Assaf, R. Anton, *Bull. Fac. Sci. Assiut Univ.* , **1986**, 15, 79-87.
- [11] J. Taskinen , *Acta Chem. Scan.* **1974**, B28, 1121-1128.
- [12] R. Granger, J. Passet, J. Lamy, *Rivista Ital.* , **1975**, 57, 446-454.
- [13] M. E. Komaitis, *Food Chem*, **1992**, 45, 117-118.
- [14] I. Nykänen, *Z. Lebensm Unters Forsch.* **1986**, 183, 172-176.
- [15] V. R. Oberdieck, *Dtch. Lebensm-Rundsch*, **1981**, 77, 63-74.