

Les substances volatiles de *Argania spinosa* (Sapotaceae)

par Saïda Tahrouch^(1,2), Sylvie Rapior⁽²⁾, Jean-Marie Bessière⁽³⁾ et Claude Andary⁽²⁾

(1) Laboratoire des Symbiotes Racinaires et de Biochimie Végétale, Département de Biologie, Faculté des Sciences, Université Ibnou Zohr, B.P. 28/S 80000 Agadir, Maroc

(2) Laboratoire de Botanique, Phytochimie et Mycologie, Faculté de Pharmacie, Université Montpellier I, F-34060 Montpellier cedex 2

(3) Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, F-34296 Montpellier cedex 5

Résumé. - Les substances volatiles des feuilles, de la pulpe et des amandes des fruits de l'arganier (*Argania spinosa*) ont été étudiées pour la première fois par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Trente composés volatils ont été détectés chez cette espèce endémique du Sud-Ouest marocain. Vingt-cinq composés ont été détectés dans les feuilles dont les principaux sont le 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène, les (E) et (Z)-2,6,10-triméthylhexadeca-1,3-diène, le *p*-hydroxyphényléthanol, l'octan-3-one et la pulégone. La pulpe contient sept composés volatils dont le 5-méthyl-2-furfural, les (E) et (Z) but-2-enol et l'acide méthylbutyrique. Peu de substances volatiles ont été détectées dans les amandes des graines.

Summary. - *Argania spinosa*, an endemic species from western-south of Morocco, was investigated for volatile components using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. As far as we know, it is the first time that volatile constituents of *A. spinosa* are identified. Thirty volatile compounds were detected from leaves, pulp and kernel of fruit. The main constituents of leaves were 14-methylidene-2,6,10-trimethylhexadecene, (E) and (Z)-2,6,10-trimethylhexadeca-1,3-diene, *p*-hydroxyphenylethanol, octan-3-one and pulegone. 5-Methyl-2-furfural, (E) and (Z) but-2-enol and methylbutyric acid were detected in the pulp. Only 14-methylidene-2,6,10-trimethylhexadecene was identified in kernel of fruit.

Key-words : *Argania spinosa* - Sapotaceae - endemic - volatile - 14-methylidene-2,6,10-trimethylhexadecene - (E) and (Z)-2,6,10-trimethylhexadeca-1,3-diene - resorcinol - octan-3-one - pulegone.

I. INTRODUCTION

Argania spinosa (L.) Skeels (*Sapotaceae*) est une essence forestière endémique localisée essentiellement dans la plaine du Souss (sud-ouest du Maroc). Cet arbre forestier-fruiter et fourrager est une curiosité botanique et un véritable paradoxe phytogéographique (situation océanique, en haute montagne ou zone désertique).

Arbre pouvant atteindre dix mètres et plus, à couronne déployée, l'arganier a un port variable, dressé ou pleureur avec un tronc court (un à deux mètres) et tortueux résultant de la soudure de plusieurs tiges. Le feuillage est persistant mais peut tomber suite à une forte sécheresse. Les feuilles, coriaces, sont alternes, entières, lancéolées ou spatulées et souvent réunies en fascicules. Les rameaux sont épineux et le bois est à grain dense (arbre de fer). L'inflorescence est en glomérules. Les fleurs sont petites, pentamères avec deux bractées et des sépales pubescents. Le fruit est une baie de taille et de forme variables renfermant deux à trois graines soudées en un faux noyau (Chadefaud et Emberger, 1960).

Par son adaptation parfaite au sol et au climat, l'arganier joue un rôle écologique important dans une région constamment menacée par l'avancée du désert. La présence de l'arganeraie dans l'immense plaine que constitue le golfe du Souss, vaste masse d'alluvions comprise entre le Haut-Atlas et l'Anti-Atlas, assure la protection du sol contre l'érosion éolienne, toujours menaçante dans ces zones sublittorales situées en plein secteur des vents (Hanan, 1995).

L'arganier joue un rôle socio-économique fondamental dans une région, par ailleurs, défavorisée par la nature (Tahrouch et Rapior, 1998). Cet arbre multi-usage fournit un excellent bois de chauffage ; son feuillage constitue un véritable pâturage suspendu et le fruit donne une huile comestible fortement recherchée notamment par l'industrie de la cosmétique (Brevet Fabre).

Les études phytochimiques réalisées sur l'arganier ont porté essentiellement sur les caractéristiques organoleptiques, chimiques et cosmétiques de l'huile (Farines *et al.*, 1984 ; Boukhobza et Pichon-Prum, 1988 ; Maurin, 1992 ; Maurin *et al.*, 1992 ; Chimi *et al.*, 1994) et sur les propriétés du tourteau (résidu solide après extraction de l'huile) qui est riche en saponines (Charrouf *et al.*, 1991 ; Charrouf *et al.*, 1992 ; Bellakhdar, 1997).

L'arganier reste néanmoins insuffisamment exploité. Notre présente étude rapporte pour la première fois la composition en substances volatiles aromatiques des différentes parties de *A. spinosa* (feuille, pulpe et amande du fruit).

II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

A. Matériel végétal

A. spinosa est récolté dans la région d'Agadir. Les différentes parties de la plante sont séchées à l'étuve. Un spécimen est gardé dans l'Herbier de la Faculté des Sciences (Université Ibnou Zohr, Agadir, Maroc).

B. Extraction des substances volatiles

Les différentes parties de la plante (feuilles, pulpe et amande du fruit) sont séchées, réduites en poudre et mises à macérer dans l'éther éthylique. Après filtration, l'extrait organique est concentré sous azote pour ne garder qu'un petit volume qui est analysé directement par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

C. Analyse par CG/SM

L'analyse CG/SM a été effectuée sur un instrument Hewlett-Packard. Le chromatographe est équipé d'une colonne capillaire de silice greffée de polydiméthylsiloxane de 25 m x 0,20 mm. Le gaz vecteur est l'hélium de débit 0,6 ml/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont 220°C et 260°C, respectivement. La colonne est pro-

IV. CONCLUSION

Compte tenu de son intérêt socio-économique et de ses caractéristiques écologiques et chimiques, *A. spinosa*, espèce endémique du sud-ouest du Maroc, est un arbre aux multiples usages. La recherche de composés tels que les substances volatiles et les composés polyphénoliques (Tahrouch *et al.*, 1998) ainsi que d'autres métabolites secondaires permettrait de justifier la valorisation des produits dérivés de l'arganier.

Remerciements - Nous tenons à remercier vivement les Drs L. M. Idrissi-Hassani et R. Rouhi (Laboratoire des Symbiotes Racinaires et de Biochimie Végétale, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc) pour leur précieuse collaboration.

Tableau 1.- Substances volatiles (pourcentage) des feuilles et de la pulpe des fruits de *A. spinosa*.
Table 1.- Volatile composition (percentage) of leaves and pulp of fruit from *A. spinosa*.

Composés	Indice de rétention	Feuilles	Pulpe
(Z)-But-2-enol	775		6,0 ^a
(E)-But-2-enol	782		12,5
<i>n</i> -octane	800		1,7
Acide 3-méthyl butyrique	867		3,5
Nonane	900	0,4 ^a	
Octan-3-one	985	0,9	
Decane	1000	0,9	0,8
Non identifié	1013	0,2	
Benzoate de méthyle	1025	0,1	
Non identifié	1050	0,4	
Undecane	1100	0,3	
Non identifié	1115	0,1	
Pulégone	1208	0,7	
résorcinol	1220		73,5
Non identifié	1235	0,1	
Undécan-2-one	1291	0,2	
Tridecane	1300	0,3	
Non identifié	1325	0,2	
<i>p</i> -hydroxyphényléthanol	1332	1,8	
Non identifié	1360	1,2	
Non identifié	1390	0,4	
Pentadecane	1500	0,3	
Non identifié	1502	0,1	
Heptadecane	1700	0,2	
Hexahydrofarnesyl acétone	1833	0,8	
14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène	1838	51,2	2,2
Octanol	1850	8,6	
(Z)-2,6,10-triméthyl hexadeca-1,3-diène	1856	12,3	
(E)-2,6,10-triméthyl hexadeca-1,3-diène	1870	17,0	
Phytol	1950	1,5	

^a pourcentage relatif des composés volatils basé sur l'aire chromatographique CG/SM

^a relative percentage of the volatile compounds based on the GC/MS chromatographic area

grammée aux températures suivantes : 50°C- 250°C à raison de 3°C/min. Les spectres de masse sont enregistrés par un détecteur de type quadropole ; l'ionisation est réalisée par impact électronique sous un potentiel de 70 eV. Les composés volatils sont identifiés grâce à leur spectre de masse et à leur indice de rétention (Stenhagen *et al.*, 1976 ; The Mass Spectrometry Data Centre, 1986 ; MacLafferty et Stauffer, 1989 ; Pacakova et Pelt, 1992). Les substances volatiles de *A. spinosa* sont reportées dans le tableau 1 selon leur ordre d'éluion.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Trente composés volatils ont été détectés chez *A. spinosa* dont vingt-cinq dans les feuilles sèches (Tableau 1). En effet, les feuilles de *A. spinosa* sont qualitativement plus riches en substances volatiles au regard de la pulpe et de l'amande du fruit. Les feuilles sèches contiennent 98 µg de substances volatiles par gramme de matière sèche (≈ 0,01%). Les trois parties de la plante ont comme composé commun le 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène.

Les feuilles contiennent comme produits majoritaires, d'une part, le 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène, les (E) et (Z)-2,6,10-triméthylhexadeca-1,3-diène (51%, 17% et 12%, respectivement), diterpènes identifiés également chez d'autres plantes telles que *Nicotiana tabacum* (Loughrin *et al.*, 1990 ; Knudsen *et al.*, 1993) et *Plantago lanceolata* (Fons *et al.*, 1998) et, d'autre part, le *p*-hydroxyphényléthanol (1,8%), le phytol (1,5%) l'octan-3-one (0,9%) et la pulégone (0,7%). Ce dernier composé, fortement concentré chez *Mentha pulegium* et *Hedeoma pulegioides*, est utilisé dans la fabrication des pâtes dentifrices pour son odeur intermédiaire entre la menthe poivrée et le camphre (Harborne et Baxter, 1995). L'octan-3-one présente dans les feuilles sèches de *A. spinosa* est un composé fréquent, à odeur fongique, décrit chez de nombreux champignons (Breheret *et al.*, 1997 ; Rapior *et al.*, 1998), mais aussi dans les feuilles sèches de *Peganum harmala* (Tahrouch *et al.*, 1998). Le phytol, groupe alkyl des molécules de chlorophylle à côté des quatre noyaux pyrroliques, est présent dans toutes les plantes chlorophylliennes (Lüttge *et al.*, 1996) ; il est utilisé notamment dans la préparation des vitamines E et K (Harborne et Baxter, 1995). Les feuilles de *A. spinosa* contiennent également du pentadécane à faible teneur (0,3%) à l'inverse des feuilles du *Magnolia* où il est fortement concentré (84%) (Thien *et al.*, 1975 ; Harborne et Baxter, 1995). L'undécane (0,3%), détecté chez *A. spinosa*, est également rapporté chez de nombreuses plantes notamment *Actaea*, *Actinidia*, *Cymbidium*, *Ophrys*, *Pittosporum*, *Rosa*, *Syringa* et *Theobroma* (Knudsen *et al.*, 1993).

Sept composés volatils ont été identifiés dans la pulpe dont le résorcinol (73,5%) accompagné des but-2-enol (E) et (Z) (12,5 et 6%), de l'acide 3-méthylbutyrique (3,5), du 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène (2,2%) et du n-octane (1,7%).

Peu de substances volatiles ont été détectées dans les amandes. En effet, seul le 14-méthylidène-2,6,10-triméthylhexadécène a été identifié.

L'acide palmitique a été détecté, en quantité importante (35%), dans les feuilles de *A. spinosa*. Il est aussi présent dans la pulpe des fruits mais en quantité plus faible (7%). Le calcul des substances volatiles reportées dans le tableau 1 ne tient pas compte des valeurs de l'acide palmitique (dont le taux est souvent variable), ni de celle du toluène identifié dans la pulpe du fruit (2%). Ce dernier composé a également été détecté chez *Plantago lanceolata* (Fons *et al.*, 1998), *Anthurium armenciense* et *A. fragrantissimum* (Kuanprasert *et al.*, 1998).

BIBLIOGRAPHIE

- Bellakhdar J., 1997.- La pharmacopée marocaine traditionnelle (Médecine arabe ancienne et savoirs populaires). Edit. Ibis Press, Saint-Etienne, 776p.
- Boukhobza M. & N. Pichon-Prum, 1988.- L'arganier, ressource économique et médicinale pour le Maroc. *Phytotherapy*, **27**, 21-26.
- Breheret S., T. Talou, S. Rapior & J. M. Bessière, 1997.- Monoterpenes in the aromas of fresh wild mushrooms (Basidiomycetes). *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 831-836.
- Chadefaud M. & L. Emberger, 1960.- Traité de Botanique (systématique). Edits. Masson et Cie., Paris, 1539p.
- Charrouf Z., S. Fkih-Tetouani, M. Charrouf & B. Mouchel, 1991.- Triterpenes and sterols extracted from the pulp of *Argania spinosa* (L.), *Sapotaceae*. *Plant. Med. Phytother.*, **25** (2-3), 112-117.
- Charrouf Z., J.M. Wieruszkeski., S. Fkih-Tetouani, Y. Leroy, M. Charrouf & B. Fournet, 1992.- Triterpenoid saponins from *Argania spinosa*. *Phytochemistry*, **31** (6), 2079-2086.
- Chimi H., J. Cillard & P. Cillard, 1994.- Autoxydation de l'huile d'Argan *Argania spinosa* (L.) du Maroc. *Sciences des aliments*, **14** (1), 117-124.
- Fabre P. Cosmétique S. A. - Lipidic extract of argan fruit and its use in cosmetology. P. Hatinguais, M.H. Trebosc & R. Belle, (Brevet) FR 83-16740.
- Farines M., J. Soulier, M. Charrouf & R. Soulier, 1984.- Study of the seed oil from *Argania spinosa* (L.), *Sapotaceae*. I. The glyceride fraction. *Revue française des Corps Gras*, **31** (7-8), 283-286.
- Fons F., S. Rapior, A. Gargadennec, C. Andary & J. M. Bessière, 1998.- Volatile components of *Plantago lanceolata* (*Plantaginaceae*). *Acta bot. Gallica*, **145** (4), 265-269.
- Hanan A., 1995.- Place de l'arganeraie dans la forêt marocaine. Colloque international : La forêt face à la désertification "Cas de l'arganeraie", Agadir, octobre 1995.
- Harborne J.B. & H. Baxter, 1995.- Phytochemical Dictionary, a Handbook of Bioactive Compounds from Plants. Edits Taylor & Francis, Londres, 791p.
- Knudsen J.T., L. Tollsten & L.G. Bergström, 1993.- Floral scents - A checklist of volatile compounds isolated by Head-space Techniques. *Phytochemistry*, **33** (2), 253-280.
- Kuanprasert N., A.R. Kuehnle & C.S. Tang, 1998.- Floral fragrance compounds of some *Anthurium* (*Araceae*) species and hybrids. *Phytochemistry*, **49** (2), 521-528.
- Loughrin J.H., T.R. Hamilton-Kemp, R.A. Andersen & D.F. Hildebrand, 1990.- Head-space compounds from flowers of *Nicotiana tabacum* and related species. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 455-460.
- Lüttge U., M. Kluge & G. Bauer, 1996.- Traité fondamental de Botanique. Edit. Lavoisier Tec & Doc, Londres, 588p.
- MacLafferty F.W. & D.B. Stauffer, 1989.- The Wiley NBS Registry of Mass Spectra Data. Edits Wiley & Sons, New York, 2087p.
- Maurin R., 1992.- L'huile d'Argan : *Argania spinosa* (L.) Skeels, *Sapotaceae*. *Revue française des Corps Gras*, **39** (5-6), 139-146.
- Maurin R., K. Fellat-Zarrouk & R. Ksir, 1992.- Positional analysis and determination of triacylglycerol structure of *Argania spinosa* seed oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, **69** (2), 141-145.
- Pacakova V. & L. Pelt, 1992.- Chromatographic Retention Indices. Edit. E. Horwood, New York, 218p.
- Rapior S., S. Breheret, T. Talou, Y. Pelissier, M. Milhau & J.M. Bessière, 1998.- Volatile components of fresh *Agrocybe aegerita* and *Tricholoma sulfureum*. *Cryptogamie, Mycol.*, **19** (1-2), 15-23.
- Stenhagen E., S. Abrahamsson & F.W. MacLafferty, 1976.- Registry of Mass Spectral Data. Edits Wiley & Sons, New York, 1670p.
- Tahrouch S., L. Mondolot-Cosson, M. Idrissi-Hassani & C. Andary, 1998 - Les flavonoïdes de l'arganier. XIX International Conference on Polyphenols. Lille (France), 1-4 septembre 1998.
- Tahrouch S. & S. Rapior, 1998 - L'arganier : espèce endémique du Maroc. *Garance voyageuse*, **43**, 32-33.
- Tahrouch S., S. Rapior, Y. Belahssen, J.M. Bessière & C. Andary, 1998 - Volatile constituents of *Peganum harmala* (*Zygophyllaceae*). *Acta bot. Gallica*, **145** (2), 121-124.
- The Mass Spectrometry Data Centre, 1986.- Eight Peak Index of Mass Spectra. 3rd ed., The Royal Society of Chemistry, Nottingham, 1338p.
- Thien L.B., W.H. Heimermann & R.T. Holman, 1975.- Floral odors and quantitative taxonomy of *Magnolia* and *Liriodendron*. *Taxon*, **24**, 557-568.

