

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE
PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES**

**PAR
FRANCINE BELLEAU
B.Sc. (CHIMIE)**

**ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU
LEDUM GROENLANDICUM RETZIUS.**

DÉCEMBRE 1990



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

À Sara, Virginie et Philippe-Étienne... ☀

RÉSUMÉ

Cette recherche portant sur l'analyse de l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius (thé du Labrador ou lédon du Groenland) avait comme objectif l'évaluation de la productivité de cette espèce végétale en terme d'huile essentielle de même que l'identification des constituants de cette huile.

L'étude de l'huile essentielle du thé du Labrador a donc été effectuée selon les différentes parties de la plante (plante entière, fleurs, feuilles, jeunes pousses, tiges et graines) de même qu'en fonction de la période de végétation (pour la plante entière). Les huiles ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CPGCC) et par spectrométrie de masse (CG-SM) afin d'en déterminer la composition chimique et le rendement. D'autres paramètres, tels l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire et la masse volumique ont également été mesurés. Les méthodes d'extraction par hydrodistillation et par hydrodiffusion qui ont permis d'obtenir l'huile essentielle, ont été comparées. L'évolution de la qualité de l'huile en cours d'extraction a également été étudiée.

La composition de l'huile essentielle du thé du Labrador dépend de plusieurs paramètres. Parmi ces facteurs, la composition est fonction en particulier :

- de la partie de la plante soumise à l'entraînement à la vapeur;
- de la date de cueillette de l'arbuste;
- et probablement du site de cueillette;

La concentration de la germacrone en particulier semble associée à la formation des jeunes pousses pendant la période de floraison, le limonène aux fleurs et un sesquiterpène non-déterminé (possiblement du germacrène-B) à la croissance des graines ou des bourgeons terminaux en début de saison.

La composition chimique de l'huile essentielle dépend assez peu de la méthodologie d'extraction. De plus, elle évolue lentement au cours de la distillation, les produits les plus lourds devenant prépondérant en fin d'extraction. Le temps requis pour l'extraction en usine-pilote semble relativement long par rapport aux autres espèces étant supérieur à cinq heures.

L'analyse chimique de l'huile essentielle du thé du Labrador a montré que ses principaux composés sont des hydrocarbures terpéniques et sesquiterpéniques. Le sabinène, les α - et β -pinènes, le α -humulène, les α - et β -sélinènes, le germacrène-B? (sous réserve d'identification) et la germacrone sont les produits majeurs. L'existence du germacrène-B dans l'huile essentielle du lédon du Groenland est intéressante en raison, semble-t-il, de sa présence inhabituelle dans la nature ¹.

Francine Séguin
Ph. C. H.

REMERCIEMENTS

L'entreprise de cette maîtrise a été rendu possible grâce à la participation de certaines personnes et institutions que je tiens à remercier tout particulièrement.

Le principal soutien financier à cette recherche fut obtenu du Ministère de l'Éducation du Québec par l'octroi d'une bourse de maîtrise du fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR). La Fédération Canadienne des Femmes Diplômées d'Université (FCFDU) m'a également honoré en m'offrant l'une de ses bourses Alice E. Wilson en avril 1989. Le département des sciences fondamentales de l'université du Québec à Chicoutimi a fourni son support à travers une rémunération pour monitorat et par une grande facilité d'accès à ses diverses installations.

On a trop peu souvent l'occasion de remercier toutes ces personnes qui collaborent à notre formation. Parmi tous ces gens qui influencent le cours de notre vie, il en existe un groupe tout particulièrement négligé: nos professeurs..."Les excellents professeurs par leur exemple et leur leadership transmettent à leurs élèves leur enthousiasme pour la matière qu'ils enseignent."². Je remercie fortement tous ces enseignants qui m'ont communiqué leur savoir et le goût d'apprendre pendant toutes mes années de formation depuis la petite école jusqu'à cette maîtrise. Je tiens à remercier en particulier le Dr Michel Gagnon pour sa collaboration technique via le CG-SM et le Dr John Apsimon pour son accueil très chaleureux lors de mon stage à l'Université Carleton d'Ottawa .

Tout comme l'a écrit W.A. Ward^[1] , je crois que "le professeur médiocre affirme, que le bon professeur explique, que l'excellent professeur démontre et que le grand professeur inspire." Je voudrais remercier très chaleureusement le Dr Guy J. Collin et le Dr François-Xavier Garneau qui m'ont énormément inspirée depuis qu'ils ont été mes maîtres.

[1] Citation tirée du bulletin de la Banque Royale, Vol.70, No.5, 1989; 2

D'autres personnes influencent également la qualité de notre formation même si elles ne portent pas le titre d'enseignant. Un gros merci en particulier à mes collègues de ces deux dernières années: Hélène Gagnon, France-Ida Jean, Nathalie Pageau et André Barrette qui m'ont apporté soutien technique et amitié. Un merci tout spécial à Mohammed Bouhajib qui, en plus de son support scientifique, m'a offert plus d'une fois son soutien moral.

Nos parents, bien sûr, ont un rôle plus que prépondérant dans nos vies. Je voudrais donc remercier d'abord mon père, à titre posthume, de m'avoir communiqué certaines de ses plus belles qualités qui me servent constamment. Un merci également à Gervais pour m'avoir poussé malgré tout à faire cette maîtrise. Mais c'est surtout grâce à ma mère, mon véritable premier maître d'école, si je suis parvenue jusqu'à ces hauts niveaux de scolarisation. Par son support moral et didactique, à sa façon, lorsque j'étais toute petite et même plus tard, elle m'a donné ce goût très prononcé d'apprendre... Pour toutes ces fois, également, où elle m'a permis de revenir dans sa maison pour me permettre de continuer sur les bancs d'école... Je ne saurai jamais comment la remercier à sa juste mesure. Un gros merci spécial pour elle !

"C'est en stimulant le désir d'apprendre que les pédagogues servent pleinement les intérêts de ceux qui sont à leur charge, car la passion d'apprendre est synonyme de passion de vivre..."².

Et je suis encore passionnée par la vie ...

Francine 

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	ii
REMERCIEMENTS	v
Table des matières	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Liste des annexes	xiv
 INTRODUCTION.....	 1
 SECTION I - MATÉRIEL.....	 3
Chapitre 1 : Description botanique du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius	4
1.1 GÉNÉRALITÉS	4
1.2 DESCRIPTION DE L'ARBUSTE.....	5
1.3 PARTICULARITÉS DU <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS	7
Chapitre 2 : Situation géographique du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius	9
2.1 GÉNÉRALITÉS	9
2.2 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	10
 SECTION II - MÉTHODES.....	 12
Chapitre 1 : Description générale des méthodes d'extraction, d'analyse et de traitement des données.....	13
1.1 MÉTHODES D'EXTRACTION.	13
1.1.1 L'hydrodistillation.....	14
1.1.2 L'hydrodiffusion.....	16
1.1.3 La distillation à la vapeur sous pression.....	16

1.2 MÉTHODES D'ANALYSE	19
1.2.1 Analyses chromatographiques	20
1.2.2 Caractéristiques physiques	29
1.2.3 Traitement des données.....	35
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales appliquées dans l'étude de l'huile essentielle du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	36
2.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE.....	36
2.1.1 Extraction des huiles essentielles.....	36
2.1.2 Analyse chromatographique.....	38
2.1.3 Caractéristiques physiques	39
2.2 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DIFFÉRENTES PARTIES DU <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS.....	40
2.3 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS EN FONCTION DE LA DATE DE CUEILLETTE.....	41
2.4 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS EN FONCTION DE LA MÉTHODE D'EXTRACTION.....	41
2.5 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS EN FONCTION DU TEMPS D'EXTRACTION.....	43
SECTION III - RÉSULTATS	45
Chapitre 1 : Présentation des Résultats des extractions et analyses de l'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius	46
1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS.....	46
1.2 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DIFFÉRENTES PARTIES DU THÉ DU LABRADOR.....	47
1.3 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DATES DE CUEILLETTE DU THÉ DU LABRADOR.....	54
1.4 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU THÉ DU LABRADOR EN FONCTION DE LA TECHNIQUE D'EXTRACTION.....	55
1.5 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS EN FONCTION DU TEMPS D'EXTRACTION.....	55

SECTION IV - DISCUSSION	70
Chapitre 1 : Discussion des Résultats obtenus des extractions et analyses de l'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	71
1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS	71
1.1.1 Monoterpènes	72
1.1.2 Sesquiterpènes	72
1.1.3 Composés oxygénés.....	79
1.2 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DIFFÉRENTES PARTIES DU THÉ DU LABRADOR.....	81
1.3 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DATES DE CUEILLETTE DU THÉ DU LABRADOR.....	83
1.4 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU THÉ DU LABRADOR EN FONCTION DE LA TECHNIQUE D'EXTRACTION.....	84
1.5 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU <i>LEDUM GROENLANDICUM</i> RETZIUS EN FONCTION DU TEMPS D'EXTRACTION.	85
CONCLUSION	90
ANNEXES	93
BIBLIOGRAPHIE	153

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1:	Vue d'ensemble d'un site de cueillette du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	6
FIGURE 2:	Plant printanier de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius	6
FIGURE 3:	Répartition géographique en Amérique du Nord du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	10
FIGURE 4:	Carte schématique du Saguenay-Lac-St-Jean, présentant les sites de cueillettes du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	11
FIGURE 5:	Montage à hydrodistillation relié à un système de collecte au solvant.....	15
FIGURE 6:	Montage à hydrodiffusion relié à un système de collecte directe.....	15
FIGURE 7:	Schéma d'un extracteur à distillation de type Likens-Nickerson	17
FIGURE 8:	Schéma du montage de distillation à la vapeur sous pression en usage à Girardville	17
FIGURE 9:	Représentation schématique d'un système de chromatographie en phase gazeuse.....	21
FIGURE 10:	Représentation schématique des systèmes d'injection sur les CPGCC.....	22
FIGURE 11:	Exemple d'un chromatogramme sur CPGCC-DB5 : # LG89/08/23Gi2	25
FIGURE 12:	Spectre de masse du terpinéol - 4 obtenu à l'aide du CG-SM de l'UQAC ...	28
FIGURE 13:	Spectre de masse de l' α - pinène tracé par le CG-SM d' Agriculture-Canada, Ottawa.....	28
FIGURE 14:	Variation des terpènes hydrogénés (a) et des composés oxygénés (b) selon les différentes parties du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	55
FIGURE 15:	Variation des pourcentages de rendements humides et secs en fonction des différentes parties du thé du Labrador	56
FIGURE 16:	Variation des terpènes hydrogénés (ci-haut) et des composés oxygénés en fonction de la date de cueillette (1989) du thé du Labrador	59

LISTE DES FIGURES (SUITE)

FIGURE 17: Variation du % de rendement en fonction de la date de cueillette (1989)...	60
FIGURE 18: Variation des terpènes hydrogénés (a) et des composés oxygénés (b) en fonction de la technique d'extraction.....	62
FIGURE 19: Variation du rendement en fonction de la technique d'extraction	63
FIGURE 20: Variation du volume d'huile essentielle en fonction du temps d'extraction (min).....	66
FIGURE 21: Variation du rendement en huile essentielle des prélèvements en fonction du temps d'extraction (min).....	66
FIGURE 22: Variation de l'indice de réfraction de chaque prélèvement en fonction du temps d'extraction (min).....	67
FIGURE 23: Variation de la densité de chaque prélèvement en fonction du temps d'extraction (min).....	67
FIGURE 24: Variation des terpènes hydrogénés majeurs dans l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction du temps d'extraction.....	68
FIGURE 25: Variation des composés oxygénés majeurs dans l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction du temps d'extraction.....	69
FIGURE 26: Spectre de masse et structure chimique du germacrène-B et du γ -élémane.	77
FIGURE 27: Spectre "HRGC/FTIR" du germacrène-B et du γ -élémane.....	78
FIGURE 28: Réaction de transformation de la germacrone en β -éléménone	81
FIGURE 29: Structures chimiques de la germacrone et du β -sélinène	87
FIGURE 30: Représentation schématique d'un spectromètre de masse.....	95

LISTE DES TABLEAUX

TABEAU 1	Conditions d'extractions par entraînement à la vapeur.....	18
TABEAU 2	Conditions chromatographiques : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.....	26
TABEAU 3	Conditions chromatographiques : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de masse.....	29
TABEAU 4	Calendrier des extractions du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	37
TABEAU 5	Analyses sur CG-SM des extractions du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	39
TABEAU 6	Extractions utilisées dans l'étude de la variabilité de l'huile essentielle du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius en fonction de la date de cueillette	42
TABEAU 7	Calendrier des extractions effectuées pour l'évaluation de l'huile essentielle du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius en fonction des méthodes d'extraction	43
TABEAU 8	Composition globale de l'huile essentielle du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	47
TABEAU 9	Composés dans l'huile essentielle du thé du Labrador dont les concentrations sont supérieures à 3,5%.....	50
TABEAU 10	Composés dans l'huile essentielle du thé du Labrador dont les concentrations sont situées entre 1,0% à 3,5%	51
TABEAU 11	Caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle du thé du Labrador (<i>Ledum groenlandicum</i> Retzius).....	52

LISTE DES TABLEAUX (SUITE)

TABLEAU 12 (a)	Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction des parties de la plante (1989).....	53
TABLEAU 12 (b)	Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction des parties de la plante (1990).....	54
TABLEAU 13	Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction de la date de cueillette (1989).....	58
TABLEAU 14	Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction de la technique d'extraction	61
TABLEAU 15	Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction du temps d'extraction	64
TABLEAU 16	Caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction du temps d'extraction	65
TABLEAU 17	Comparaison des diverses études de la composition de l'huile essentielle du <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius	75
TABLEAU 18	Reproduction des résultats de Ueyama <i>et al.</i> (65) pour l'étude du <i>Ledum palustre</i> L. var. <i>angustum</i>	79
TABLEAU 19	Reproduction des résultats obtenus de Tattje et Bos (63) dans l'étude du <i>Ledum palustre</i> L.	80

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I	Résumé de la technique de spectrométrie de masse	94
ANNEXE II	Exemples de rapport d'analyse chromatographique	98
ANNEXE III	Reproduction des spectres de masse des composés dont l'identification est incertaine ou non-déterminée.....	101
ANNEXE IV	Tableau détaillé d'analyse chromatographique de l'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius selon ses différentes parties	126
ANNEXE V	Tableau détaillé d'analyse chromatographique de l'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius en fonction de la date de cueillette	128
ANNEXE VI	Tableau comparatif des extractions d'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius provenant de Girardville	130
ANNEXE VII	Spectres de masse avec ou sans ion moléculaire (M^+) selon la concentration du produit sur le CG-SM	132
ANNEXE VIII	Divers :	
	Tableau comparatif des extractions d'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius selon les différentes techniques d'extraction	137
	Rapport d'analyse: Comparaison entre l'huile essentielle de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius et l'extraction de ses eaux résiduelles.....	140
ANNEXE IX	Chromatogrammes	142
ANNEXE X	Spectres de masses théoriques de l' α -sélinène et du β -sélinène	147
ANNEXE XI	Cartes géographiques détaillées des sites d'échantillonnage de <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius.....	149

INTRODUCTION

" La maîtrise en Ressources Renouvelables (MRR) restreint ses activités aux ressources renouvelables biologiques tant aquatiques que végétales ... L'étude des mécanismes de la productivité biologique requiert non seulement une approche biologique, mais aussi une approche chimique et physique de la problématique afin de clarifier l'équilibre dans la qualité et la quantité de la productivité organique " ².

Dans ce cadre, la "LASÈVE" (Laboratoire d'Analyse et de Séparation des Essences Végétales, sous-unité du Groupe de Recherche en Productivité Végétale (GRPV)) oriente une partie de ses activités vers l'étude de nouvelles huiles essentielles. Le choix des espèces végétales est fonction de leur abondance dans la nature et de leurs qualités odoriférantes, ou encore en raison de leurs liens de parenté à d'autres espèces déjà commercialisées pour leurs huiles essentielles. La plante retenue dans le cadre du présent mémoire de recherche fut le *Ledum groenlandicum* Retzius (thé du Labrador, bois de savane, lédon du Groenland) en raison de son abondance dans les forêts québécoises et de son odeur particulièrement prononcée et agréable.

Les objectifs poursuivis lors de notre recherche étaient d'évaluer la productivité du *Ledum groenlandicum* Retzius en terme d'huile essentielle, et de procéder à l'identification des constituants de l'huile essentielle.

L'étude des huiles essentielles du thé du Labrador a donc été effectuée selon les différentes parties de la plante (plante entière, fleurs, feuilles, tiges ...) et en fonction de la période de végétation (pour la plante entière). Elles ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par spectrométrie de masse (CG-SM) afin d'en déterminer la composition chimique. Les méthodes d'extraction par hydrodistillation et par hydrodiffusion qui ont permis d'obtenir ces huiles essentielles, ont été comparées. L'évolution de la qualité de l'huile en cours d'extraction a également été explorée.

Les résultats de nos investigations sont rassemblés dans les pages de ce mémoire. La présentation choisie est celle qui s'applique dans toute recherche scientifique. L'ordre et les séquences de notre exposé scientifique suivent donc le schéma IMRED : introduction, matériel et méthodes, résultats et discussion tel que le conseille Bénichoux et col. ³. Ainsi apparaissent les sections générales du matériel, des méthodes, des résultats et de la discussion, suivies de la conclusion et des annexes. Il existe dans chacune, un chapitre qui reprend les cinq sujets explorés plus spécifiquement pendant cette recherche, soit :

- L'analyse de la composition de l'huile essentielle du thé du Labrador.
- La variabilité de l'huile en fonction des parties de la plante.
- La composition de l'huile en fonction de la période de végétation.
- La comparaison des techniques d'extraction.
- La composition de l'huile en fonction du temps d'extraction.

Dans tous les cas, la composition de l'huile fut analysée par chromatographie en phase gazeuse de même que certaines caractéristiques physico-chimiques mesurées.

L'ensemble de cette recherche sur l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius nous a permis de brosser une vue d'ensemble sur la qualité des huiles essentielles de cette espèce végétale odoriférante tout en ouvrant la voie à de nouvelles explorations.

SECTION I

Matériel

L'espèce végétale nommée *Ledum groenlandicum* Retzius a constitué le matériel de base pour cette recherche. Cette plante très odoriférante se retrouve couramment dans les milieux tourbeux, appelé aussi "savane", du Québec. Les deux prochains chapitres fournissent une description botanique de cette plante, de même que sa répartition géographique et les sites d'échantillonnage relatif à cette étude.

CHAPITRE 1

DESCRIPTION BOTANIQUE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS .

1.1 GÉNÉRALITÉS

La classification des plantes (taxonomie ou taxinomie) est régie par un système relativement simple. L'espèce constitue l'unité de base; les espèces se regroupent en genre, les genres en familles et les familles en ordres. Le nom latin se compose de deux mots. Le premier désigne le genre et porte une majuscule, le second (sans majuscule) se rapporte à l'espèce et pourrait se comparer à un prénom. Vient ensuite le nom du botaniste qui, le premier, décrivit l'espèce ⁵.

Le *Ledum groenlandicum* Retzius fait donc partie du genre *Ledum* (ou lédon). Son odeur ressemblerait à celle des autres membres de ce genre qui sont en général des arbrisseaux résineux, à feuille alternes, persistantes, et odorantes quand elles sont froissées. Leurs fleurs sont blanches, regroupées en ombelles^[1] ou en corymbes^[2] à calice minuscule ou nul, possédant 5 pétales et de 5 à 10 étamines ⁶.

L'espèce est signifiée par le terme *groenlandicum* (pour Groenland) soulignant l'origine géographique plus nordique de cette plante. Le *Ledum groenlandicum* est aussi appelé plus communément : bois de savane , thé velouté ou thé du Labrador .

Le lédon du Groenland fait partie de la famille des *Ericacées* (famille du bleuët) dont les plantes sont très généralement ligneuses, à feuilles généralement alternes, simples et sans stipules, souvent persistantes. Leurs fleurs sont en général régulières, hermaphrodites dont le calice est à sépales libres ou concrescents, quelquefois nuls.

[1] Ombelle: Type d'inflorescence formées d'axes secondaire qui partent tous en rayonnant du même point de l'axe principal. (7)

[2] Corymbe: Inflorescence dans laquelle les pédoncules floraux partent de l'axe à des hauteurs différentes et s'allongent de telle sorte que toutes les fleurs sont dans un même plan. (7)

Les fruits sont soit en capsule, en baie ou en drupe. Les *Éricacées* compte environ 90 genres et plus de 1 700 espèces ⁶. Cette famille se classe dans l'ordre des Éricales, et la sous-classe des Sympétales qui font partie de la classe des Dicotyles ⁶.

1.2 DESCRIPTION DE L'ARBUSTE

Le lédon du Groenland est un arbuste de taille moyenne (0,6 m), reconnaissable, au printemps, par ses boules de fleurs blanches et, en tout temps, par ses feuilles vert sombre, mates et retombantes, au revers typiquement couvert d'un feutre orangé (figures 1 et 2) (5). Il forme des buissons peu fournis, rassemblés en colonies couvrant parfois de grandes étendues. Toute les parties de la plante dégagent une odeur de résine lorsqu'on les brise ⁵. Selon le Frère Marie-Victorin, cette belle plante est si fortement imprégnée de principes résineux qu'elle est pratiquement imputrescible ⁶.

Le thé du Labrador possède des tiges obliques, légèrement traînantes à la base; ses ramifications sont plus nombreuses au sommet et plutôt étalées. Les rameaux d'un an ou deux sont verdâtres, d'abord couverts d'abondants poils blancs qui deviennent orangés puis tombent. L'écorce tourne ensuite au roux cendré ⁵.

Les feuilles sont plutôt épaisses, situées à l'extrémité des rameaux et disposées en alternance. Elles sont de formes allongées (3 x 1 cm), plus larges vers le bas ou le centre, à sommet rétréci et arrondi; la base étant légèrement en forme de coeur. Les bords de la feuille sont sans dents, jaunâtres, fortement recourbés vers le dessous. Sa queue est très courte (0,3 cm). La nervure principale de la feuille est bien apparente, mais non les secondaires qui sont plutôt enfoncées, donnant aux feuilles un aspect plissé. Les feuilles persistent au moins deux ans ⁵.

Les feuilles présentent deux aspects distincts par leur physionomie et leur coloration: les jeunes pousses qui sont complètement dressées et les plus âgées qui sont pendantes. Les jeunes pousses sont de couleur vert lime, les autres vert sombre ⁵. Le dessus des feuilles des deux types est parsemé de quelques poils roux; le revers étant couvert de poils laineux. Ce dernier forme un feutre orangé chez les vieilles feuilles, blanc chez les jeunes pousses.

Ce feutrage du revers des feuilles permet, en tout temps, de le distinguer des autres arbustes de la tourbière. Son plus proche cousin, le *Ledum decumbens*, fréquente plutôt les régions arctiques ou subarctiques; de plus ses feuilles ne dépassent pas 1,5 cm et ses fruits se montrent à peu près aussi larges que longs.

La floraison du *Ledum groenlandicum* est printanière. Elle débute vers la deuxième semaine de juin et se termine dès la mi-juillet. Les fleurs sont petites, blanches, et en forme d'étoiles (1cm), comptant cinq pétales (parfois quatre). Elles sont regroupées en ombelles presque sphériques (3,5 cm), pouvant rassembler jusqu'à une quarantaine de fleurs. Ces boules fleuries sont situées à l'extrémité des rameaux en début de floraison mais elles sont rapidement dépassées par les jeunes pousses feuillées issues de bourgeons latéraux (figure 2). La queue des fleurs sont vert pâle et collantes; chacune est munie à la base d'une bractée allongée, bombée, poilue, de couleur cannelle tombant facilement.

Les fruits qui apparaissent par la suite sont durs, d'un vert teinté de rouge, devenant bruns. Ils sont petits et à peu près deux fois plus longs que larges (0,5 x 0,2 cm). Ils sont légèrement pointus au sommet et à la base. Les graines qu'ils contiennent sont minuscules, nombreuses, minces et allongées, de couleur paille ⁵.

1.3 PARTICULARITÉS DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS

Le thé du Labrador posséderait certaines vertus curatives. Le frère Marie-Victorin rapporte dans sa Flore Laurentienne⁶ qu'il s'agirait apparemment d'un stupéfiant léger : les femmes indiennes de certaines tribus en prennent trois fois le jour à l'approche du moment de leur accouchement, et les feuilles réduites en poudres sont prisées contre le mal de tête ⁶.

Le groupe Fleurbec rapporte de plus qu'un certain Isham, explorateur de la Baie-d'Hudson en 1743, clamait l'effet bénéfique du lédon du Groenland contre les désordres nerveux qui l'avaient affligé; ils ont retrouvé le même usage, en 1986, à titre préventif, chez un Amérindien Montagnais de Pointe-Bleue (Lac-St-Jean) ⁵.



Figure 1: Vue d'ensemble d'un site de cueillette du *Ledum groenlandicum* Retzius (taches blanches).



Figure 2: Plant printanier de *Ledum groenlandicum* Retzius. À remarquer, les jeunes pousses surpassant les ombelles de fleurs blanches.

Dès 1812, au retour d'une expédition dans les régions nordiques du Québec, F.A. Michaux, botaniste-voyageur, rapporte la popularité du breuvage parmi les amérindiens mais non parmi les Français... qui souffraient du scorbut. En cas de pénurie de tabac, les Amérindiens Objibway fumait le lédon du Groenland. On s'en servait également pour teindre la laine en brun ⁵. Le thé du Labrador tient ce nom du fait de son rôle de substitut du thé dans nos contrées lors de randonnée en forêt. Il aurait même servi aux américains lors de leur révolution (1775-1783) comme substitut du thé britannique qu'ils avaient jeté à la mer en guise de représailles économiques lors de la nuit du "St-James tea".

L'infusion du feuillage ou des fleurs donnent une tisane de couleur jaunâtre, dont l'arôme rappelle le thé de Jasmin ou le sapinage. De l'avis des gens du groupe Fleurbec, les fleurs et leurs boutons, récoltés en même temps que les très jeunes pousses, donnent l'infusion la plus savoureuse et la plus aromatique ⁵.

Comme le *Ledum palustre* L. (espèce européenne nommée communément lédon palustre) figure sur la liste des plantes toxiques, à côté de ses très proches cousins, kalmias et rhododendrons, la prudence s'impose, même si des essais en laboratoire n'ont pu prouver la toxicité du lédon du Groenland ⁵. Les quelques vertus calmantes ayant été rapportées, n'ont pu être réellement établies car les effets se révèlent fonder chez certaines personnes, mais non chez d'autres ⁵. Nous n'avons pu relevé aucune étude dans la littérature, portant sur la nature médicamenteuse du lédon du Groenland .

CHAPITRE 2

SITUATION GÉOGRAPHIQUE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS .

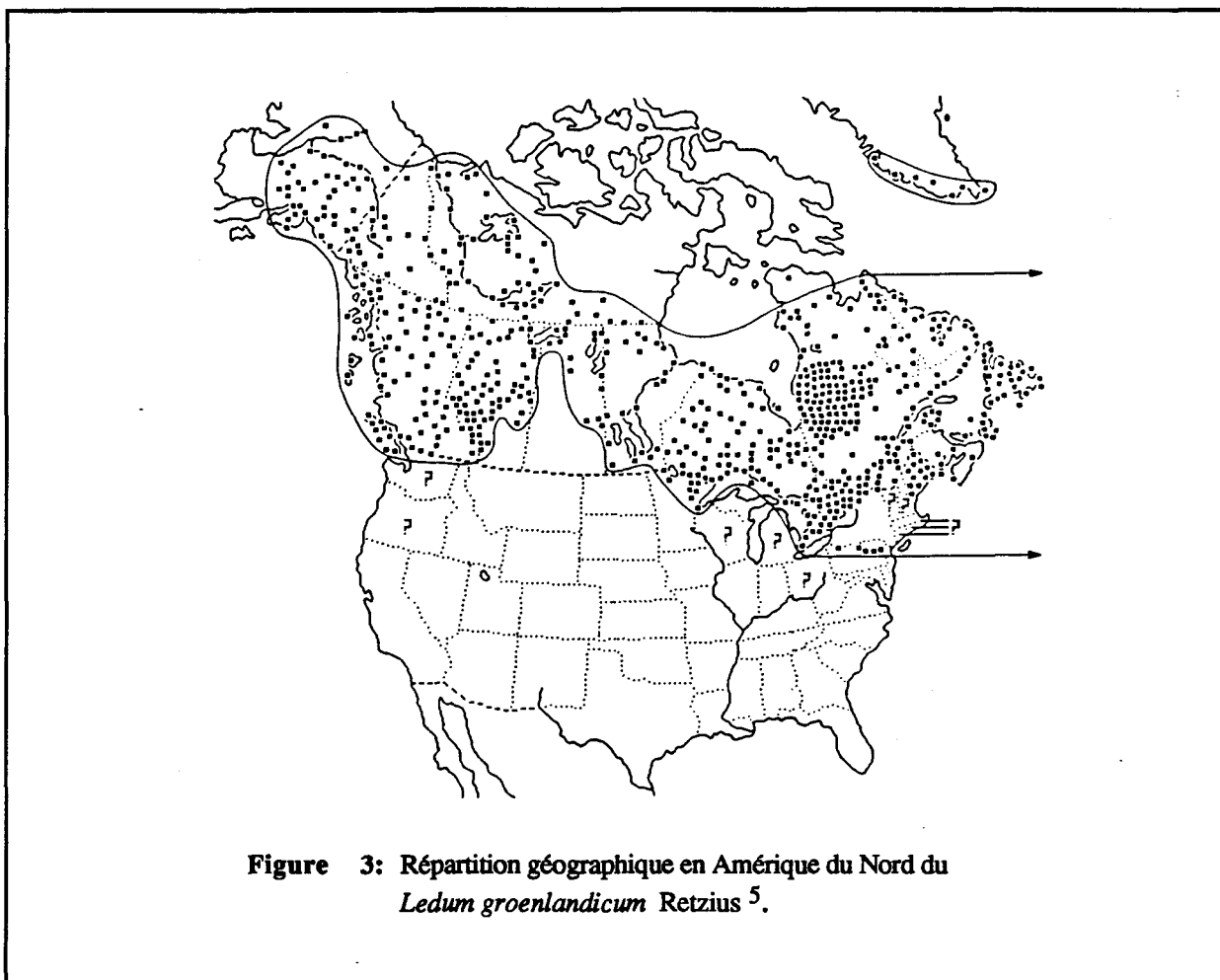
2.1 GÉNÉRALITÉS

La famille du bleuet fréquente principalement les régions boréales et tempérées, de même que les montagnes des tropiques. Cette famille croît surtout sur les sols tourbeux et préfère les milieux acides. Le genre lédon regroupe environ cinq espèces de l'hémisphère nord. Naturalisé localement en Allemagne et en Grande-Bretagne, le lédon du Groenland est répandu surtout en Amérique du Nord où il est transcontinental. Élément du tempéré mixte et nettement boréal, il déborde un peu dans l'arctique et pénètre largement le nord des domaines montagnards (des rocheuses et côtier), mais évite le prairial (figure 3) ⁵.

Le lédon du Groenland affectionne les tourbières et les sites dominés par l'épinette noire (*Picea Mariana* (Mill) B.S.P.), que ce soit sur sol tourbeux ou minéral. Dans les tourbières, il se trouve surtout dans les marécages où il y préfère nettement les microhabitats les moins humides: buttes, parties semi-boisées ou boisées, et prend beaucoup d'importance sur les sites perturbés (près des canaux de drainage ou des cultures). Il pousse surtout sur une tourbe de pH inférieur à 3,2. Si, dans le sud de son aire de répartition, on l'associe presque exclusivement aux tourbières, dans les régions un peu plus au nord il s'installe aussi sur des sols minéraux, plus secs mais acides, tels les rochers dénudés, les rives sablonneuses ou graveleuses. Il se présente comme une espèce dominante des groupements à épinette noire et cladonies (lichens) ou des groupements à pin gris (*Picea divaricata* L.); il pousse aussi dans les arbustaies après feu, dans les krummholz à épinette noire et dans la toundra ⁵.

Les cinq espèces du genre lédon, très voisines les unes des autres, forment des hybrides lorsque leurs aires de répartition se recoupent. Certains botanistes préfèrent alors ne reconnaître que deux ou trois espèces et rattachent notre lédon du Groenland au lédon palustre, une espèce qui devient alors circumboréale. Il existe certainement des différences entre le lédon palustre et le lédon du Groenland, au moins quant à leur composition chimique:

des preuves existent de la toxicité du lédon palustre pour les lapins et les grenouilles, alors que des expériences analogues n'ont pu la mettre en évidence chez le lédon du Groenland ⁵.

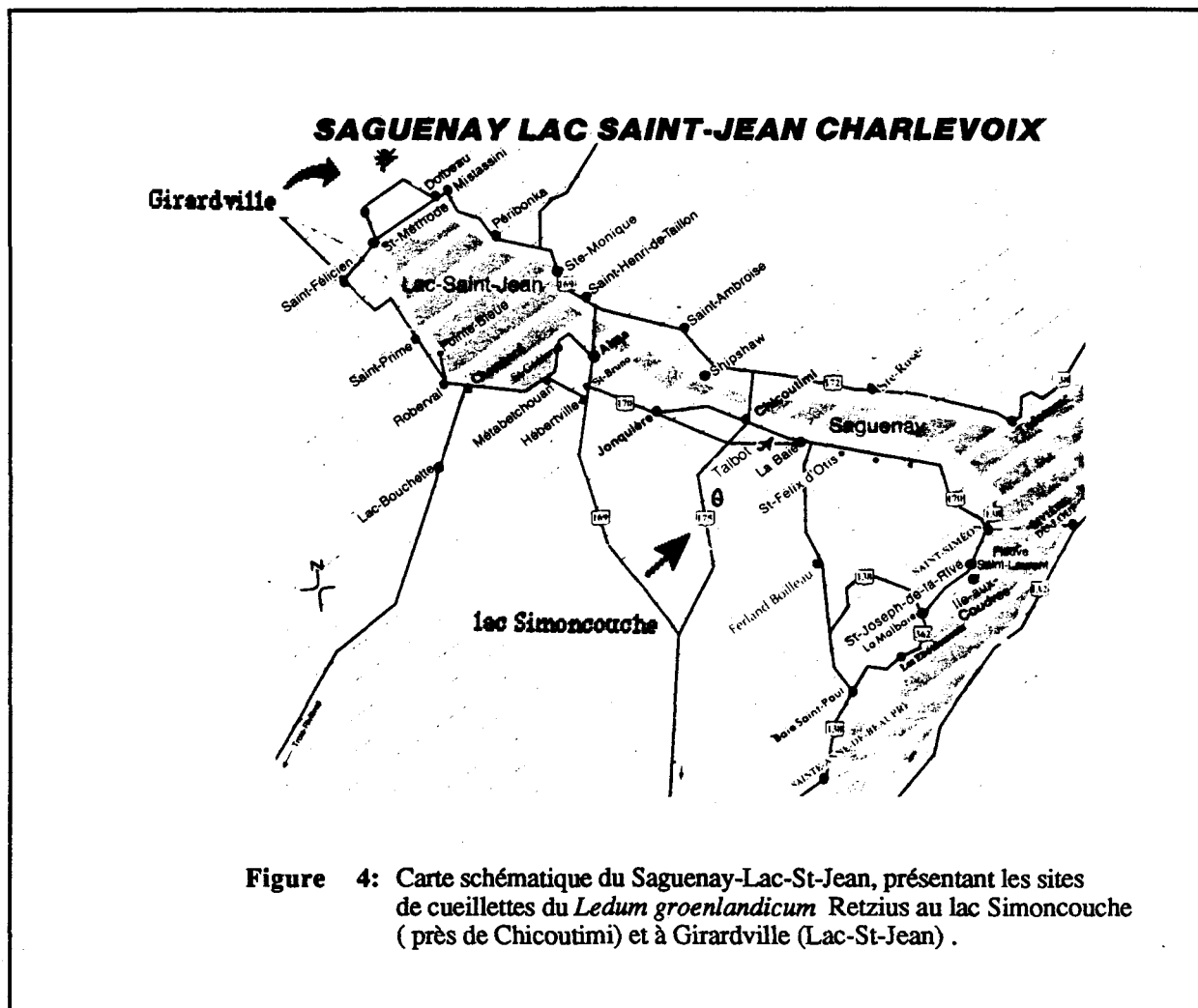


2.2 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE

Pour cette recherche, les cueillettes de *Ledum groenlandicum* Retzius ont toutes été effectuées dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean. La plus grande partie des prélèvements s'est effectuée dans la zone du lac Simoncouche, station de recherche de l'Université du Québec à Chicoutimi, à l'entrée nord de la réserve faunique des Laurentides en direction de

Québec (figure 4 et annexe XI). La cueillette s'est effectuée à raison d'un prélèvement mensuel d'au plus 3 kg, des tiges, feuilles et fleurs (ou graines selon la période de végétation), coupées à la base des tiges sans prendre toutefois le système racinaire.

Ces cueillettes mensuelles ont servi à l'étude de la variabilité saisonnière de l'huile essentielle, la variabilité selon les différentes parties du plant, et à la variabilité des méthodes d'extraction de l'huile essentielle du thé du Labrador. Un prélèvement de masse (67 kg) a été réalisé près du village de Girardville au Lac-St-Jean (figure 4 et annexe XI) afin de réaliser l'étude de la variabilité de l'huile en fonction du temps pendant l'extraction, et d'obtenir également certaines caractéristiques physiques de cette huile.



SECTION II

Méthodes

Les huiles essentielles sont des substances organiques insolubles dans l'eau. On les obtient généralement par entraînement à la vapeur dans un système qualifié d'alambic (ce terme s'utilise surtout si la technique est appliquée à grande échelle). L'huile ainsi obtenue possède certaines caractéristiques physico-chimiques qu'il est possible de mesurer en laboratoire à l'aide de techniques simples ou d'appareillages plus complexes.

L'étude de la composition chimique des huiles essentielles a permis à la science des arômes de se développer telle qu'elle est aujourd'hui. Les spécialistes dans ce domaine sont toujours à l'affût de nouvelles substances pouvant servir dans l'industrie du parfum ou des arômes. Ainsi donc, toute plante qui possède une odeur agréable peut être soumise à un traitement d'extraction par la vapeur d'eau afin d'en soutirer l'huile essentielle qui sera étudiée quant à sa composition chimique et quant à ses caractéristiques physiques afin d'en vérifier le potentiel d'exploitation économique.

Cette section traite des différentes techniques appliquées au traitement du lédon du Groenland afin d'en tirer l'huile essentielle qui a fait l'objet de cette recherche. Les appareillages ayant servi à l'analyse chimique de cette dernière y sont décrits, de même que le traitement général des données obtenues lors des diverses manipulations en laboratoire.

CHAPITRE 1

DESCRIPTION GÉNÉRALE DES MÉTHODES D'EXTRACTION, D'ANALYSE ET DE TRAITEMENT DES DONNÉES.

Ce chapitre fournit une description des techniques d'extraction des huiles essentielles les plus courantes, de l'appareillage ayant servi à leur analyse et des mesures de certaines caractéristiques physiques. Le traitement informatique des informations obtenues à partir de ces mesures y est également décrit.

1.1 MÉTHODES D'EXTRACTION

La technique de l'entraînement à la vapeur est largement connue comme technique d'extraction des composés aromatiques du matériel végétal. Très simplement, on pourrait supposer que la vapeur d'eau pénètre les tissus de la plante et vaporise toutes les substances volatiles. Cependant, l'entraînement à la vapeur met en jeu plusieurs processus physico-chimiques qui influenceront la qualité et la composition de l'huile essentielle ¹³.

Selon Guenther^[1], l'industrie des huiles essentielles distingue trois types d'entraînement à la vapeur :

- 1.1.1 L'hydrodistillation
- 1.1.2 L'hydrodiffusion
- 1.1.3 La distillation à la vapeur sous pression

[1] Ernest Guenther est un scientifique de réputation internationale dans le secteur des huiles essentielles avec son oeuvre en six volumes sur les huiles essentielles de par le monde, laquelle sert de documentation de base à tous ceux qui travaillent dans ce secteur. Le présent chapitre s'est largement inspiré des informations contenues dans le premier de ces documents. voir référence 7 à 12.

Dans le cas où la quantité de matière initiale est relativement faible, d'autres techniques peuvent être envisagées. Dans le cadre de cette recherche, les quantités de Lédon du Groenland étaient toujours suffisantes sauf dans le cas de l'extraction des graines où nous avons alors utilisé la technique d'extraction distillation de Likens-Nickerson (figure 7).

1.1.1 L'hydrodistillation :

Dans cette méthode, le matériel végétal à extraire est en contact direct avec l'eau en ébullition. Des morceaux, plus ou moins déchiquetés, de la plante sont immergés complètement ou encore flottent sur l'eau, ceci étant fonction de la densité du feuillage et de la quantité de matériel par charge. L'eau d'entraînement est amenée à ébullition de diverses manières : soit par chauffage direct, soit par jet de vapeur d'eau...

Cette méthode est particulièrement utile dans les entraînements à la vapeur de certaines plantes ou parties de plantes, telles que les pétales de roses, la poudre d'amande, les fleurs d'orangers..., qui s'agglutinaient et formeraient une masse compactée bloquant l'entraînement si la vapeur d'eau était directement injectée dans le matériel végétal ⁷.

Dans le montage à hydrodistillation utilisé au laboratoire (figure 6), le mélange eau-plante est réchauffé par un générateur de vapeur adjacent au ballon central contenant le matériel à entraîner. Le ballon central, contenant la matière végétale à extraire et l'eau en ébullition, est relié à un réfrigérant qui condense le distillat. Ce dernier peut être recueilli par un système de collecte par solvant dans lequel un mélange d'eau salée et de solvant organique (en général du pentane ou parfois de l'hexane) sert de trappe pour l'huile à la sortie du réfrigérant. L'huile essentielle se concentre alors dans la phase organique. La solution organique d'huile essentielle ainsi obtenue est alors prête pour analyse ou tout autre traitement. Il arrive quelquefois, cependant que l'on recueille l'huile essentielle directement après la recondensation. Dans ce cas le système ballon-solvant est remplacé par un système de cylindre gradué permettant l'évacuation du surplus d'eau générée pendant l'entraînement à la vapeur (figure 5).

L'hydrodistillation telle que décrite précédemment est la principale méthode qui a été utilisée dans l'extraction de l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius lors de la présente recherche.

Figure 5: À droite, montage à hydrodiffusion
relié à un système de collecte directe.
UQAC (1990).

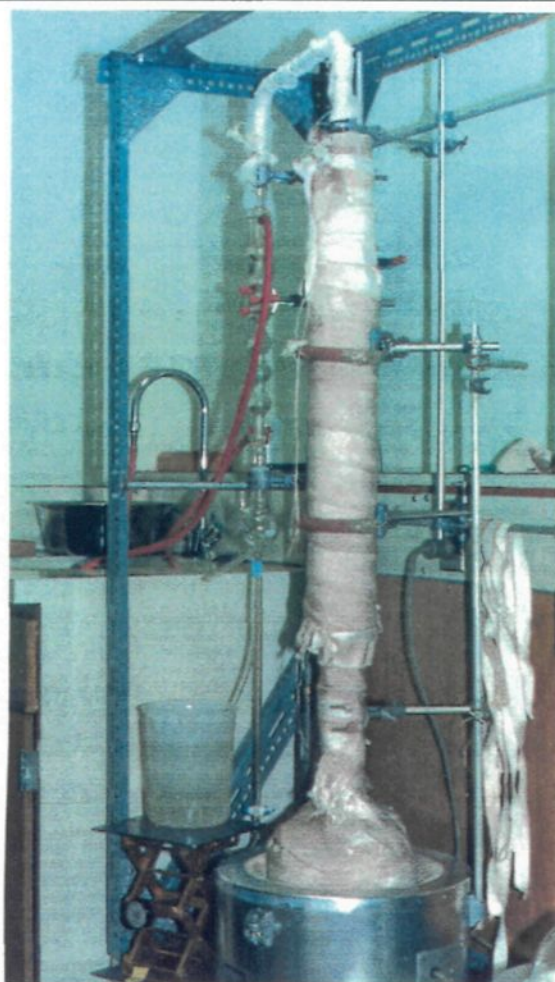
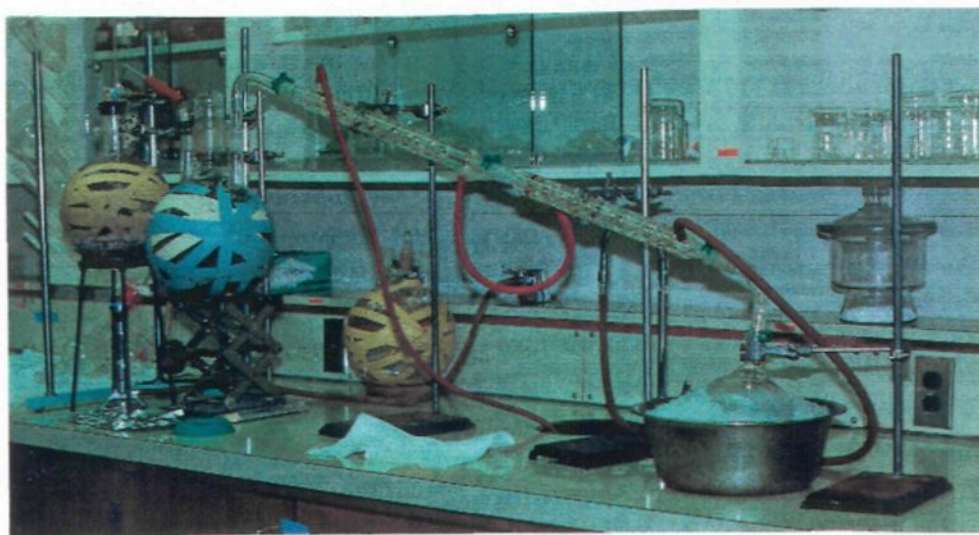


Figure 6: Ci-dessous, montage à hydrodistillation
relié à un système de collecte au solvant.
UQAC, 1990.



1.1.2 L'hydrodiffusion :

Dans cette technique, la matière végétale n'est pas en contact direct avec l'eau en ébullition mais seulement avec sa vapeur qui est pleinement saturée et humide mais jamais super-chauffée ^{7, 13}.

Au laboratoire, le matériel végétal est introduit dans un cylindre de verre (long de 1,0 m) perforé aux deux extrémités de manière à permettre à la vapeur d'eau de circuler à travers le feuillage (figure 5). Cette vapeur est générée par une réserve d'eau contenue dans un ballon de deux litres qui est amené à ébullition à l'aide d'une mante chauffante.

La quantité de matériel pouvant être introduite dans l'hydrodiffuseur peut varier de 100 g à 700 g ^[1], l'efficacité maximale du système se situant autour de 500 g de matière végétale. L'ensemble générateur de vapeur-hydrodiffuseur est rattaché à un réfrigérant qui condense le distillat. Ce dernier est recueilli de la même manière que précédemment soit en solution dans un solvant organique soit directement sous forme d'huile.

1.1.3 La distillation à la vapeur sous pression :

Cette dernière méthode est très similaire à l'hydrodiffusion à l'exception de l'absence du réservoir d'eau sous l'hydrodiffuseur. La vapeur d'eau, saturée ou surchauffée et fréquemment à pression plus élevée que la normale avec l'aide d'un générateur de pression, est introduite dans l'alambic sous la masse végétale légèrement compactée et traverse le tout jusqu'à un collecteur situé au-dessus ⁷. Le distillat est recueilli à la sortie d'un condensateur juste après ce collecteur, soit en solution dans un solvant organique soit, plus souvent, directement sous forme d'huile.

[1] Bien que nous ayons déjà pu introduire plus de 900 g de lédon du Groenland très déchiqueté, nous n'avons pas réitéré l'essai puisque le rendement mesuré n'a pas été suffisant pour justifier l'usage d'une si grande quantité dans ce type d'alambic. Il semblerait qu'un trop grand compactage du matériel végétal nuise à l'efficacité du générateur de vapeur en bloquant le passage de cette dernière. Nous n'avons pas testé notre alambic quant à cette affirmation ceci n'étant pas le but de la présente recherche.

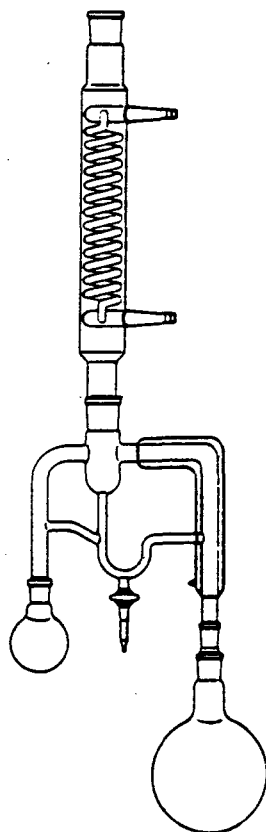
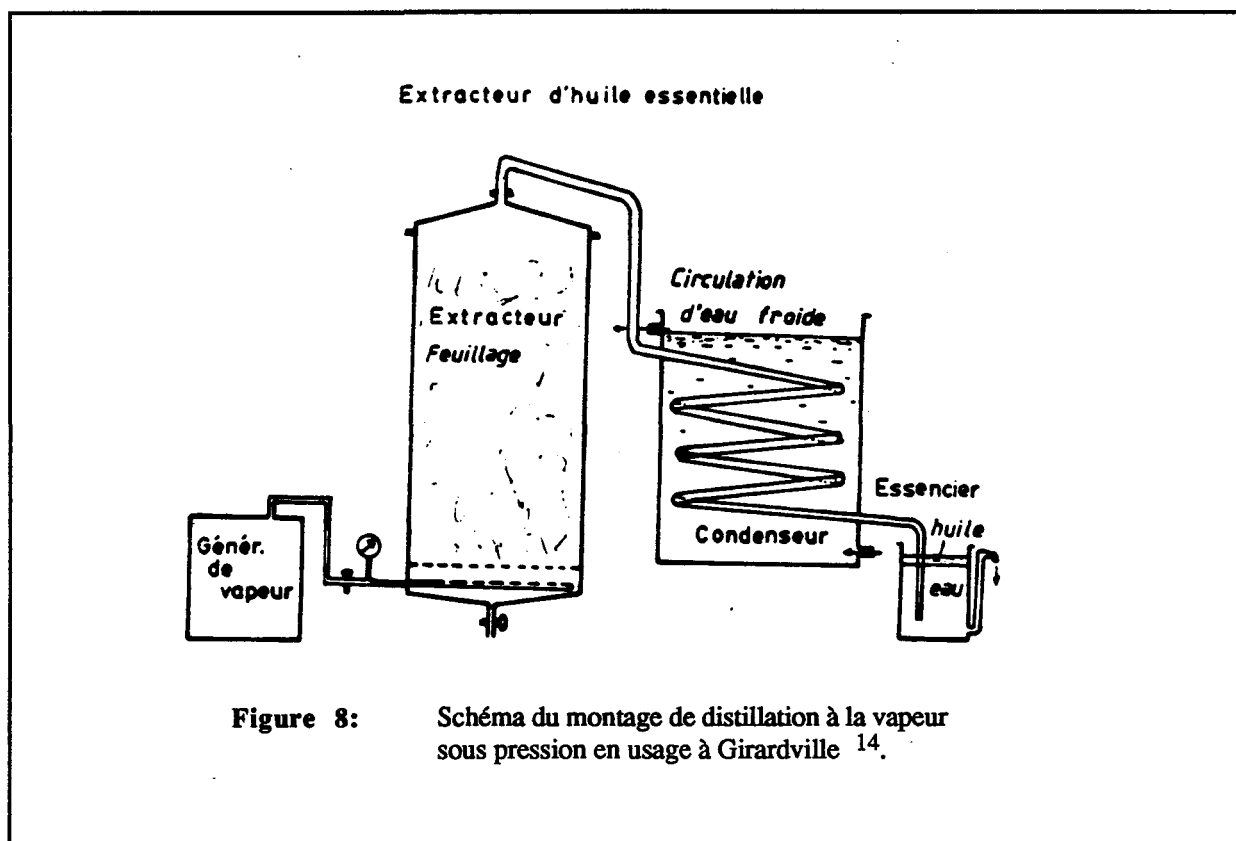


Figure 7: Schéma d'un extracteur à distillation de type Likens-Nickerson ¹³.

Pour notre recherche, nous avons utilisé les installations de l'usine-pilote (figure 8) située à la Coopérative Forestière de Girardville au Lac-St-Jean. Cette technique a été utilisée en deux occasions afin d'obtenir une quantité d'huile essentielle de *Ledum groenlandicum* Retzius suffisamment grande pour effectuer certaines mesures physiques nécessaires à la précision de la qualité d'une huile essentielle.

Le résumé des spécifications techniques des appareillages d'extraction utilisés lors des différentes extractions d'huile essentielle de lédon du Groenland est fourni au tableau 1.

<p style="text-align: center;">TABLEAU 1</p> <p style="text-align: center;">CONDITIONS D'EXTRACTIONS PAR ENTRAÎNEMENT À LA VAPEUR. Hydrodistillation, hydrodiffusion, distillation à la vapeur sous pression.</p>			
	Hydrodistillation	Hydrodiffusion	Sous pression ⁸
Générateur de vapeur	Ballon (5 litres)	Ballon (5 litres)	Electrique (3 HP)
Alambic	Ballon en pyrex Capacité = 5 litres	Colonne de pyrex Capacité = 0,07 m ³	Cylindre en acier Capacité = 0,23 m ³
Qté matériel traitable	≈ 100 - 700 g	≈ 100 - 700 g	≈ 30-50 kg
Condenseur	Réfrigérant à bulle fabriqué en pyrex Longueur = 0,5 m Diamètre = 4,0 cm	Longueur = 18 m Diamètre = 23 mm	Tube d'acier inox.
Collecteur	Système collecte directe = Cylindre gradué Syst. coll. par solvant = Ballon (2 litres)		Récipient en acier Système de collecte des huiles par ouverture en haut du récipient la propriété de flottaison des huiles sur l'eau);le surplus étant évacué par une autre ouverture vers le fond (~10 L)
(utilisant			



1.2 MÉTHODES D'ANALYSE

Lorsque l'huile essentielle d'une plante est extraite, il est utile d'abord d'en connaître la composition chimique et ensuite quelques paramètres physico-chimiques qui seront nécessaires à la qualification de la dite huile. En pratique, on pourrait utiliser différentes techniques chimiques d'analyse allant de la réactivité de certains groupes chimiques à la séparation totale de chaque type de molécules. Cependant la chromatographie en phase gazeuse, parce qu'elle permet de séparer facilement plusieurs molécules d'un mélange, est une technique privilégiée dans l'analyse chimique des huiles essentielles. De plus, cette dernière est régulièrement couplée à une autre technique de nature spectroscopique (telle que l'infra-rouge, le RMN, la spectrométrie de masse...) afin de mieux en élucider la composition chimique.

Cette partie du chapitre traitera donc des différentes techniques physico-chimiques qui ont été spécifiquement appliquées à l'analyse des échantillons d'huile essentielle tirés des différents prélèvements de lédon du Groenland. Nous y aborderons les aspects suivant :

- Les analyses chromatographiques: Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGCC), spectrométrie de masse ...
- Les caractéristiques physiques : Rendement, indice de réfraction, masse volumique (ou densité), pouvoir rotatoire, coloration, indice de Kovats...
- Le traitement des données : Rapport standard d'analyse par micro-informatique.

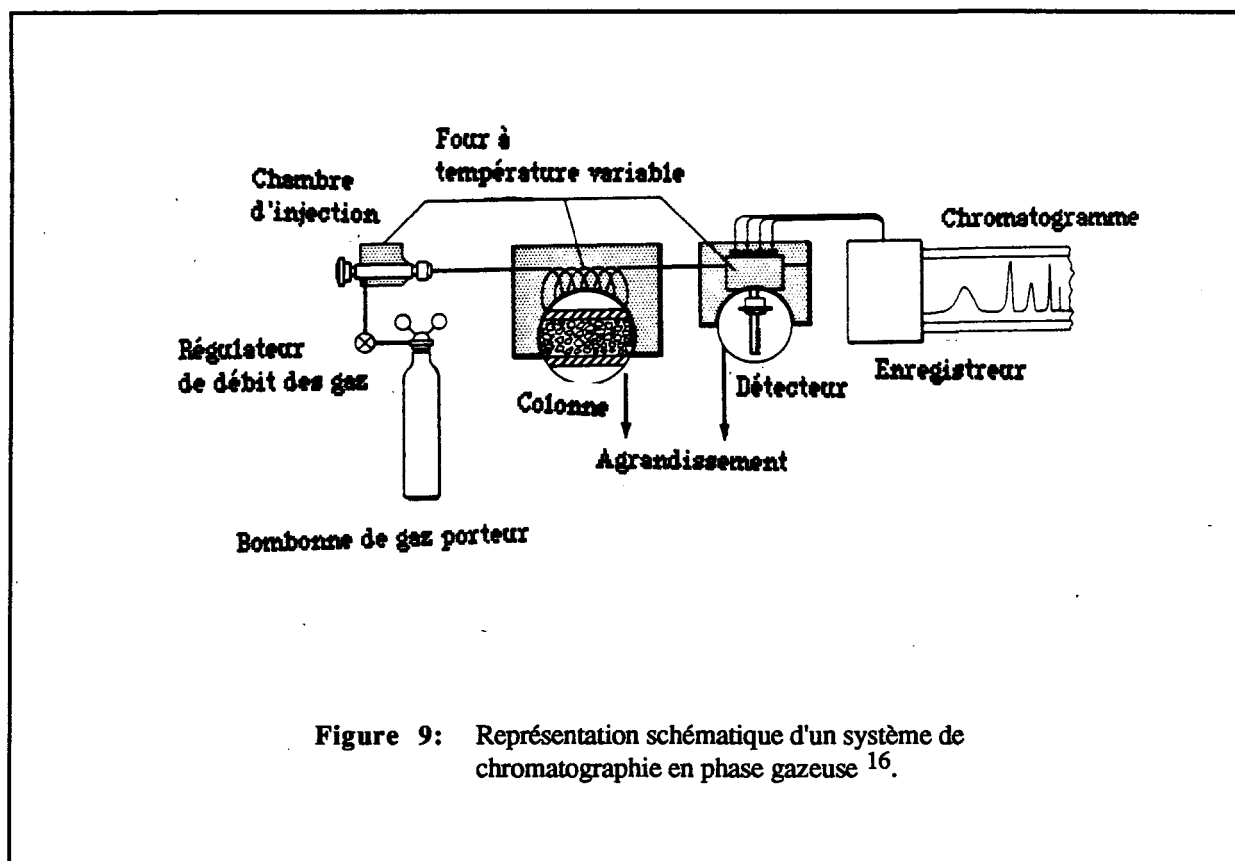
1.2.1 Analyses chromatographiques :

Le terme "chromatographie" décrit généralement le processus de séparation dans lequel les composés d'un mélange sont répétitivement équilibrés entre deux phases dont l'une est stationnaire, et l'autre mobile ¹⁵. Si la phase mobile est un gaz, la phase stationnaire pourra être soit un liquide soit un solide. Ces processus sont appelés plus précisément "chromatographie de partition gaz-liquide", et "chromatographie de partition solide-gaz" que l'on résume au terme de chromatographie en phase gazeuse (ou CPG, ou CG).

(A) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE :

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (ou CPGCC) est un raffinement de la CPG où la phase stationnaire solide est une colonne capillaire, fabriquée de silice et, comme son nom l'indique, de diamètre très fin (0,25 mm ou 0,32 mm). Les appareils utilisés dans les analyses de l'huile essentielle du lédon du Groenland sont de ce type.

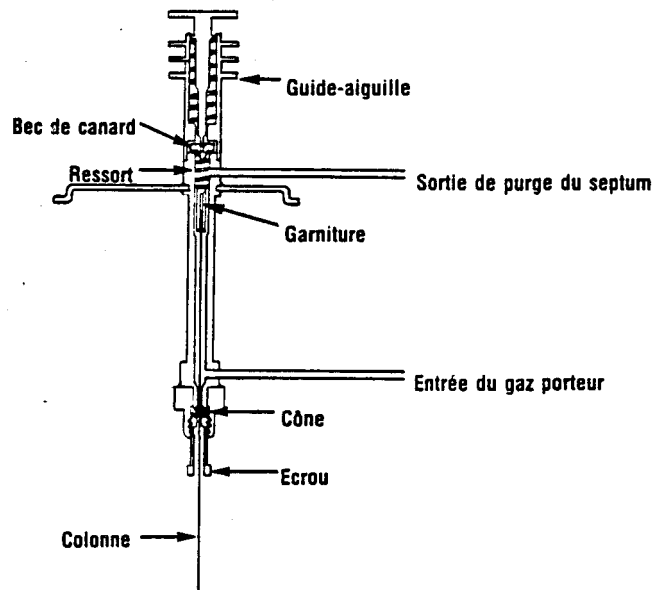
Le chromatographe à gaz est l'appareil qui permet de réaliser la séparation. En général, il est constitué d'un système d'injection, d'un four programmable qui contient la colonne capillaire (phase stationnaire), et d'un système de détection (figure 9). Le tout est relié à un réseau de gaz dont l'un alimente la phase mobile et les autres le détecteur.



Le système d'injection permet d'introduire l'échantillon sur la colonne capillaire. Il existe au moins trois types d'injecteurs utilisables en CPGCC : l'injecteur capillaire direct ("direct injection"), l'injecteur capillaire avec ou sans diviseur ("split-splitless injection"), et l'injecteur spécial de tête de colonne ("on-column (cool) injection"). La description détaillée des types "splitless" et "on column" est fournie ci-après étant donné leur usage dans les chromatographes ayant servi à cette étude (figure 10).

Avec le type "split-splitless", l'échantillon dilué est d'abord introduit dans une antichambre où il est vaporisé et ensuite entraîné sur la colonne par le gaz porteur (phase mobile) ¹⁶.

INJECTEUR SPECIAL DE TETE DE COLONNE CAPILLAIRE



INJECTEUR CAPILLAIRE AVEC OU SANS DIVISEUR OU DIVISEUR SEULEMENT

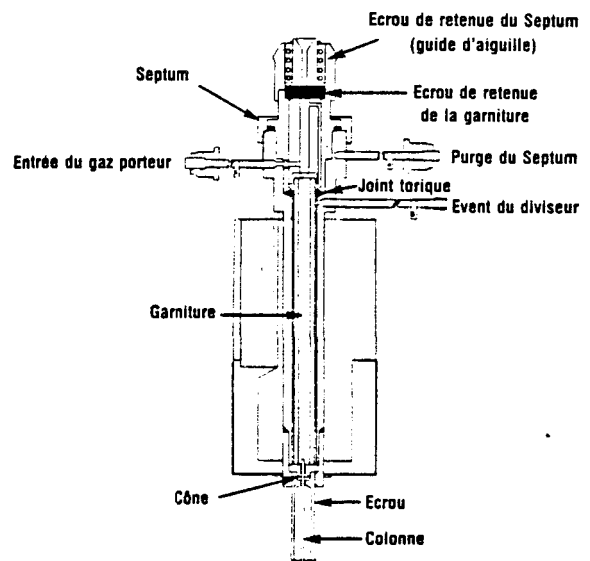


Figure 10: Représentation schématique des systèmes d'injection sur les CPGCC 17.

Avec l'injecteur de type "on column", le mélange est injecté directement sur la phase stationnaire à la température même du début de programmation c'est-à-dire à froid ("cool injection"). Cette particularité offre l'avantage d'éliminer la contamination par le septum (pièce nécessaire dans les autres types d'injection), et, surtout, de diminuer les risques de réactions thermiques des composés dans l'injecteur ("artefacts") ¹⁶.

Les chromatographes en usage au laboratoire "LASEVE" de l'UQAC, sont équipés de ces deux types d'injecteurs afin de mieux vérifier le comportement des huiles essentielles lors des analyses. S'il se produisait une quelconque décomposition dans l'un ou l'autre des injecteurs, l'analyse conjointe la révélerait presque certainement.

La colonne capillaire est le coeur du chromatographe puisque c'est sur cette dernière que s'effectue la séparation du mélange qui en permettra l'élucidation. Il s'agit d'un tube ouvert, de petit diamètre et dont les parois sont recouvertes d'un mince film liquide. Ce dernier donnera à la colonne son caractère polaire ou non-polaire. Ces qualificatifs réfèrent à la rétention des molécules sur la colonne, les composés polaires étant retenus plus longtemps sur une colonne du même type (selon le principe "like dissolves like") ¹⁸. De cette manière les composés aromatiques (à polarité induite) seront retardés sur la supelcowax (spcwx) alors que les hydrocarbures seront élués plus rapidement. À l'inverse, sur la DB-5, la vitesse d'élution s'accroît pour les alcools par rapport à celle des hydrocarbures ¹⁸. Il en résulte une différenciation des temps de rétention pour un même composé analysé sur l'un ou l'autre de ces types de colonnes ce qui en permet une meilleure identification.

La colonne capillaire est contenue dans un four dont la température est programmable afin de varier les conditions de séparation. Par la programmation de la température, il est possible d'améliorer, clarifier ou accélérer la séparation et l'identification des composés d'un mélange. À basse température, les composés légers et peu retenus sur la colonne sont bien élués et séparés. À mesure que la température augmente, les composés dont le point d'ébullition est plus élevé, sont littéralement propulsés hors de la colonne par la chaleur. Ils sont donc élués plus rapidement, en formant des pics étroits similaires aux premiers ¹⁷. Les conditions exactes de programmation sont relatives aux types de mélanges analysés et aux conditions chromatographiques globales (Réf. tableau 2).

La colonne, à sa sortie du four, est reliée à un système de détection qui capte le passage des molécules et les transmet sous forme de signal électrique à un intégrateur. Il existe trois groupes typiques de détecteurs qui sont :

- les détecteurs à conductivité thermique
(qui mesurent la variation de la conductivité des gaz à la sortie de la colonne)
- les détecteurs à densité des gaz
(qui mesurent la différence de masse des gaz)
- les détecteurs à ionisation : à capture d'électron; à flammes alcalines;
à l'hélium; à "cross-section";
de flammes (FID).
(qui opèrent selon le principe général que la conductivité électrique d'un gaz est proportionnel à la concentration de ce gaz en particules chargées).

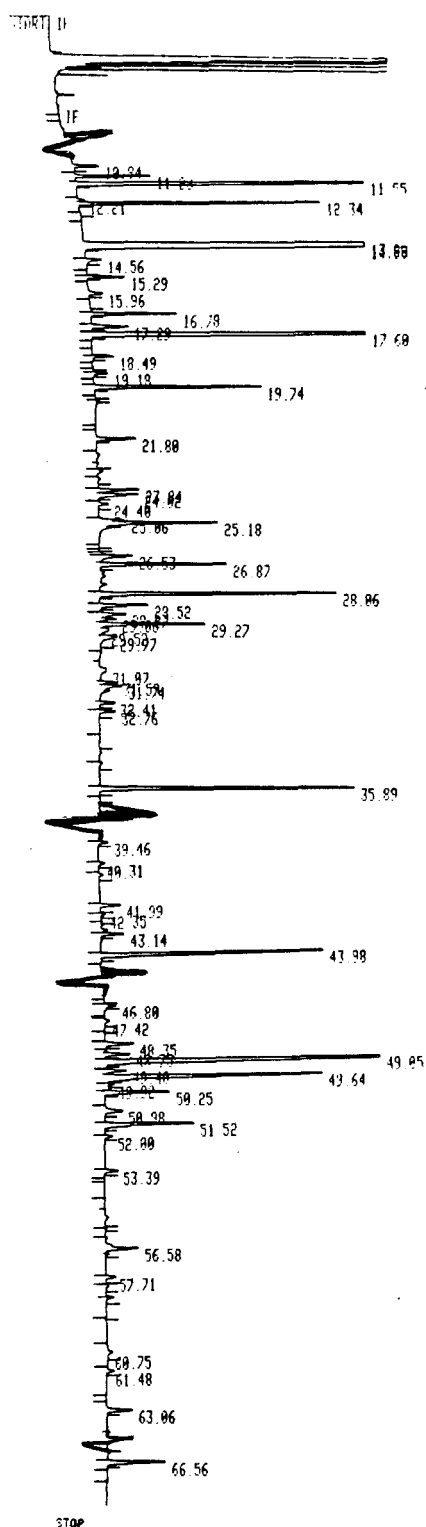
Dans les laboratoires de l'UQAC, les détecteurs utilisés dans les chromatographes sont de ce dernier type. Dans les détecteurs à ionisation de flamme, le gaz effluent est mélangé avec de l'hydrogène puis brûlé dans l'air ou l'oxygène. Les ions et les électrons formés dans la flamme entrent dans une chambre à électrode ("électrode gap"), entraînant ainsi une diminution de la résistance dans l'enceinte ce qui permet au courant de circuler dans un circuit externe en direction de l'intégrateur ¹⁹.

L'intégrateur transforme le tout en un tracé de pics qui fournit les temps de rétention (Tr) et les pourcentages relatifs d'aire (% area) de chaque pic tracé sur le papier (figure 11) .

Il existe plusieurs types de chromatographes dont le schéma général correspond à la description précédente. Les spécifications propres aux appareils utilisés au cours de cette recherche sont regroupées au tableau 2 .

(B) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE
COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE (CPGCC-SM) :

Une analyse sur CPGCC fournit une très grande résolution dans la séparation des composés d'un mélange. Il arrive donc très souvent de séparer à l'aide de cette technique des molécules de structure très voisine et de ne pouvoir les identifier avec précision même si la standardisation a été effectuée. L'adjonction d'un spectromètre de masse au chromatographe résout en général l'identification définitive des composés présents dans le mélange étudié. Cette technique est appelée couplage et identifiée généralement par le sigle suivant : CG-SM (" GC-MS " en anglais).



RUN # 129

JUL/26/90 08:34:51

AREA%	RT	AREA	TYPE	AP/HT	AREA%
	5.54	842	FB	0.012	0.008
	7.57	5496	FB	0.054	0.054
	10.84	15861	FB	0.056	0.155
	11.23	47057	PV	0.057	0.460
	11.55	1692400	VB	0.059	16.602
	12.21	4889	BV	0.061	0.048
	12.34	159980	VB	0.061	1.565
	13.98	3260900	RV	0.067	31.894
	14.08	757010	VB	0.058	7.404
	14.56	15156	BB	0.085	0.148
	15.29	26958	FB	0.066	0.264
	15.96	15892	FB	0.092	0.155
	16.78	64406	BB	0.069	0.639
	17.29	33700	BB	0.087	0.330
	17.60	1310600	BB	0.074	12.819
	18.49	15693	BB	0.070	0.154
	19.18	11088	BB	0.070	0.109
	19.74	131130	BB	0.073	1.283
	21.80	31692	FB	0.074	0.310
	23.84	35554	BV	0.080	0.348
	24.02	44582	VB	0.102	0.436
	24.40	9273	BB	0.080	0.090
	25.06	17081	PV	0.067	0.167
	25.18	108830	VB	0.088	1.065
	26.53	30150	FP	0.090	0.295
	26.87	110310	FB	0.080	1.079
	28.06	207680	BB	0.081	2.031
	28.52	42880	FB	0.082	0.419
	28.87	31070	PV	0.104	0.304
	29.06	17843	VV	0.100	0.175
	29.27	93905	VV	0.082	0.919
	29.52	19336	VV	0.184	0.189
	29.77	26978	VB	0.138	0.264
	31.07	22519	PV	0.259	0.220
	31.59	16789	VV	0.087	0.164
	31.74	30308	VV	0.120	0.296
	32.41	14878	VB	0.084	0.146
	32.76	14882	FB	0.081	0.146
	35.69	271340	BB	0.084	2.263
	39.46	9495	BB	0.087	0.093
	40.31	7024	BB	0.091	0.069
	41.99	19735	BB	0.086	0.193
	42.35	4734	FB	0.075	0.046
	43.14	19479	BB	0.079	0.191
	43.98	204840	FB	0.085	2.004
	46.80	9827	FB	0.081	0.096
	47.42	6387	FB	0.099	0.063
	48.35	27606	FB	0.090	0.270
	48.75	23732	FB	0.089	0.232
	49.05	536010	BB	0.091	5.243
	49.40	20316	FP	0.090	0.199
	49.64	232600	FB	0.100	2.275
	49.92	3437	BB	0.051	0.034
	50.25	58598	FB	0.086	0.573
	50.98	27388	BB	0.131	0.268
	51.52	98689	BB	0.101	0.965
	52.00	8280	BB	0.088	0.081
	53.39	13466	BB	0.092	0.132
	56.58	41664	BV	0.118	0.408
	57.71	10416	BB	0.082	0.102
	60.75	10420	FB	0.160	0.102
	61.48	9027	BB	0.100	0.088
	63.86	27732	FB	0.098	0.271
	66.56	61206	BB	0.096	0.599

TOTAL AREA= 1.0224E+07

MUL FACTOR= 1.0000E+00

Figure 11: Exemple d'un chromatogramme sur CPGCC-DB5 : # LG89/08/23Gi2

Le principe de cette méthode d'analyse en couplage réside dans la possibilité, après la séparation des composés effectuée par le CPGCC, d'ioniser chacune des molécules ainsi isolée et d'en obtenir à l'aide du spectromètre de masse l'empreinte qui lui est propre et subséquemment d'en permettre l'identification. L'interface de jonction entre la colonne capillaire du chromatographe et la source d'ions du spectromètre constitue l'élément le plus critique de l'appareillage CG-SM ¹⁹. Cette interface doit répondre aux quatre caractéristiques suivantes ¹⁹ :

1. Elle doit réduire la pression de la sortie de la colonne ($\approx 1 \text{ atm}$) jusqu'à environ 10^{-4} torr à la source d'ions ¹⁹.
2. L'interface doit être aussi inerte que possible. La structure chimique de chaque composé ne doit pas être affectée lors de son passage dans l'interface ¹⁹.
3. Le temps de passage entre la colonne et la source d'ionisation doit être minimum ¹⁹.
4. Afin de minimiser les effets de succion par le vide sur l'efficacité de la colonne, l'interface doit isoler cette dernière du vacuum ¹⁹.

Plusieurs types d'interface CG-SM sont disponibles mais deux d'entre eux fournissent de meilleurs résultats avec une colonne capillaire, soit: le séparateur à jet moléculaire ("molecular jet separator"), et la jonction directe ("direct column/source connection") ¹⁹. Pour l'analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador, nous avons eu accès à deux laboratoires opérant des CG-SM, soit celui du ministère de l'agriculture rue Carling à Ottawa (pour une séparation chromatographique sur colonne DB-5), et celui de l'UQAC (pour une séparation chromatographique sur colonne Spcwx). Les données relatives aux conditions d'utilisation de ces appareils sont fournies au tableau 3.

L'analyser des spectrogrammes obtenus du CG-SM, peut s'effectuer de deux manières: soit par une recherche dans des banques préétablies de spectres de masse (certains logiciels facilitant cette tâche), soit par l'analyse détaillée de la fragmentation. Il s'agit, à l'aide des banques, de repérer le composé dont le spectre est identique à celui du composé retracé par le CG-SM. Dans le cas d'une analyse des fragments, il faut habituellement s'adjoindre d'autres techniques telles que l'infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'ultra-violet. Pour l'étude des huiles essentielles, la recherche sur banque informatisée ou manuellement, est la technique privilégiée pour l'étude des spectrogrammes obtenus par CG-SM. L'appareil en place à l'UQAC, possède une banque informatisée couplée directement.

La spectrométrie de masse est une technologie assez complexe. Les principes de base qui la régissent sont fournis à l'annexe I afin de permettre au lecteur intéressé de se familiariser brièvement avec cette technique. Un exemple de spectrogramme apparaît également à la figure 12 à titre d'exemple.

TABLEAU 2 CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire		
	Analyse non-polaire	Analyse polaire
Chromatographes	Hewlett-Packard (5890 A)	Hewlett-Packard (5890 A)
Injecteurs	" Split-splitless "	" On column "
Température	200 °C	40 °C
Colonnes		
Type	DB-5 (non-polaire)	Supelcowax™ 10 (polaire)
Longueur	30 mètres	30 mètres
Diamètre	0,25 mm	0,25 mm
Film	0,25 µm	0,25 µm
	Polyméthyl (5%Phényl) Siloxane	Polyéthylène glycol
Détecteur	À ionisation de flammes	À ionisation de flammes
Température	250 °C	250 °C
Gaz : Azote	35 psi	35 psi
Air zéro	40 psi	40 psi
Hydrogène	15 psi	20 psi
Gaz porteur	Hélium	
	45 psi Hélium	45 psi
Programmation de la température du four		
T. initiale	40 °C pendant 2 min.	40°C pendant 2 min.
	2 °C / min.	2°C / min.
T. finale	210 °C pendant 33 min.	210 °C pendant 33 min.
Intégrateur	HP 3390 A	HP 3390 A
Programmation	Début : 0,00 min Intégration : 6,00 à 120,00 min	Début : 0,00 min Intégration : 6,00 à 120,00 min

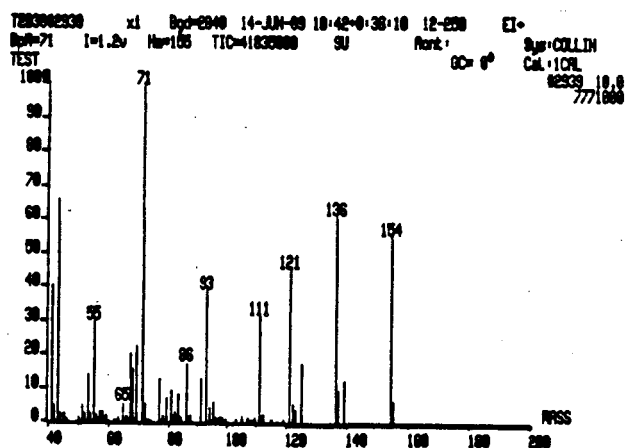


Figure 12 (a): Spectre du terpinène-1 ol - 4 obtenu à l'aide du CG-SM de l'UQAC.

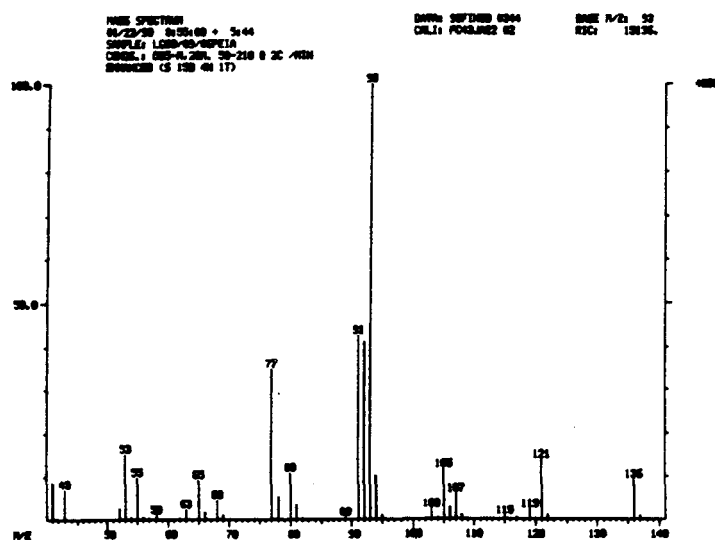


Figure 12 (b): Spectre de l' α - pinène tracé par le CG-SM d' Agriculture-Canada, Ottawa.

TABLEAU 3
CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES (CG-SM)
 Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire
 couplée à la spectrométrie de masse.

	UQAC Chicoutimi	Agriculture Canada Ottawa
Chromatographes	Hewlett-Packard (5790 A)	Finnigan-Mat — 4500
Injecteurs	" Split-splitless "	" On column "
Colonnes	Supelcowax™ 10 (polaire)	DB-5 (non-polaire)
Type		
Longueur	30 mètres	30 mètres
Diamètre	0,25 mm	0,25 mm
Film	0,25 µm	0,25 µm
Gaz porteur	Hélium 45 psi	Hélium 45 psi
Programmation de la température du four		
T. initiale	40 °C pendant 2 min. 2 °C / min.	40 °C pendant 2 min. 2 °C / min.
T. finale	210 °C pendant 33 min.	210 °C pendant 33 min.
Interface	Directe	Directe
Spectromètre de masse	VG-Masslab (VG 12-250)	Finnigan-MAT — 4500
Voltage d'ionisation	70 eV	N.D.
Température de la source	200 °C	200 °C
Vitesse du scan	0,6 sec (entre masse: 50 - 450)	1,5 sec

1.2.2 Caractéristiques physiques :

Dans l'industrie des huiles essentielles, il existe une certaine normalisation qui exige des points de repères précis dans l'évaluation de la qualité d'un produit introduit sur le marché. En général ces paramètres se résument à la mesure des rendements, de l'indice de réfraction, de la masse volumique, du pouvoir rotatoire et de la coloration. L'évaluation de l'indice de Kovats (qui est effectuée pour chacun des composés retracés dans une huile essentielle) apparaît ici également afin d'en donner une description générale.

(A) LES RENDEMENTS :

Les rendements en huile essentielle se calculent selon la façon des collecter (réf. tableau 1) soit en tenant compte directement de la masse d'huile obtenue si la collecte est directe, soit par référence à un standard introduit dans le solvant lorsqu'il s'agit du système de collecte par solvant .

En général, dans les extractions effectuées sur le lédon du Groenland, la plante n'a pas été séchée avant son introduction dans l'alambic. C'est pourquoi on parlera de rendement humide lorsque l'on réfère à la masse végétale avant extraction. Le rendement sec est évalué d'après la quantité de matière végétale récupérée après l'extraction et séchée soit à l'air libre soit dans un four-dessicateur ($\approx 40^{\circ}\text{C}$) .

Lorsque l'huile est obtenu directement par flottage sur l'eau, les rendements sont calculés selon les équations suivantes :

$$R_h = m_h / m_{vh} \quad (\text{éq.1})$$

$$R_s = m_h / m_{vs} \quad (\text{éq.2})$$

où R_h et R_s sont les abréviations pour rendement humide et rendement sec. La masse totale d'huile recueillie après l'extraction est représentée par m_h , la masse végétale humide avant extraction par m_{vh} et la masse végétale séchée après extraction par m_{vs} . Il arrive également que l'on mesure d'abord la densité de l'huile et que l'on calcule alors la m_h par rapport à celle-ci et le volume d'huile brute.

Si l'huile est recueillie par le système de collecte au solvant, les rendements sont alors calculés en fonction d'un standard interne de tétradécane que l'on introduit dans la solution pentane-huile avant son analyse sur CPGCC. Le standard permet de calculer la masse d'huile essentielle obtenue lors de l'entraînement à la vapeur en se référant au produit majeur. L' équation utilisée dans l'évaluation de la masse d'huile (m_h) est :

$$m_h = \frac{S_r * m_T * 14}{\%T * C} \quad (\text{éq.3})$$

où S_r est égal à la surface représentant la somme totale des pourcentages de chaque pic sur le chromatogramme retranchée du pourcentage de tétradécane, m_T est la masse de tétradécane introduite dans la solution d'huile, C est égal au nombre de carbones du produit majeur (le chiffre 14 représente le nombre de carbones du standard interne), $\%T$ est le pourcentage de tétradécane obtenu du chromatogramme. La masse d'huile ainsi calculée est celle qui est utilisée dans les équations précédentes de calculs des rendements (éq.1 & éq.2).

(B) L'INDICE DE RÉFRACTION :

La direction d'un rayon lumineux change lorsqu'il traverse l'interface de milieux de densité différente. Ce phénomène s'appelle la réfraction. L'indice de réfraction est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence [1] et celui de l'angle de réfraction [2]. Cet indice varie avec la température et la longueur d'onde du rayon lumineux. Si ces facteurs sont maintenus constants, l'indice de réfraction devient une constante caractéristique pour une substance donnée. On l'utilise alors soit pour identifier ce composé, soit pour en mesurer la qualité, et parfois pour évaluer la composition d'un mélange homogène de deux constituants connus.

Il existe deux types courants d'appareil permettant d'effectuer la mesure de l'indice de réfraction : le réfractomètre à immersion (" Immersion refractometer ") et le réfractomètre d'Abbé (" Abbé refractometer "). Les appareils en usage à l'UQAC sont de ce dernier type, de fabrication Bausch and Lomb. Ils sont construits de manière à fournir directement l'indice de réfraction en référence à la longueur d'onde du sodium (5890 / 5896 Å) et à la température de 20 °C (20) :

$$n_{D}^{20} = 1,30 \text{ à } 1,84 \quad [3]$$

[1] L'angle d'incidence est celui qui est mesuré entre le rayon traversant le liquide dont l'indice de réfraction est évalué et la perpendiculaire à l'interface des milieux.

[2] L'angle de réfraction est celui qui est mesuré entre le rayon traversant l'autre milieu et la perpendiculaire à l'interface des milieux.

[3] Cette échelle est fixe et varie entre 1,30 à 1,71 ou 1,45 à 1,84 selon les modèles.

Dans le cas des huiles essentielles, l'indice de réfraction est une mesure de la qualité sur le marché industriel. La composition des huiles essentielles d'une même espèce végétale peut varier en fonction du site de cueillette, de l'extraction, de la saison ... C'est pourquoi, certaines normes ²¹ ont été établies pour contrôler la qualité des produits commercialisés. L'indice de réfraction en est un exemple. Dans le cas de nouvelles huiles, cette mesure est un critère de caractérisation qui pourra éventuellement devenir une norme.

(C) LA MASSE VOLUMIQUE (OU DENSITÉ) :

Comme son nom l'indique, la masse volumique (ou "density") est le rapport entre la masse d'une substance et le volume qu'elle occupe. Elle se mesure à l'aide d'un pycnomètre, instrument volumétrique de précision. La capacité de celui-ci est variable et le choix du volume du pycnomètre est fonction du volume de liquide disponible.

Le pycnomètre utilisé pour nos mesures avait un volume de 2,0000 mL. La balance analytique ayant servi à peser ce volume d'huile était une Mettler HK 160. La masse volumique a donc été calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho = m_h / V_p \quad (\text{éq.4})$$

où ρ représente la masse volumique recherchée, V_p le volume du pycnomètre utilisé et m_h la masse d'huile contenue dans celui-ci. Les unités de ce paramètre sont généralement ramenées en grammes par millilitres (g/mL).

(D) LE POUVOIR ROTATOIRE :

La polarimétrie est une mesure du changement de direction des vibrations d'un faisceau de lumière polarisée en interaction avec une substance optiquement active ²⁰. La rotation spécifique d'une substance est une propriété exclusive de cette dernière, tout comme son point de fusion ou d'ébullition, sa masse volumique et son indice de réfraction ²¹.

La mesure du pouvoir rotatoire d'une substance s'effectue à l'aide d'un polarimètre qui fournit un angle^[1] proportionnel à la déviation provoquée par la substance optiquement active qui a été introduite dans la cellule. Si l'analyseur doit être tourné à droite, la substance est définie comme dextrogyre ^[2]. Elle sera lévogyre^[2] si l'analyseur est orienté plutôt à gauche. Naturellement, elle sera déclarée optiquement inactive si l'analyseur ne peut fournir aucun angle en demeurant totalement obscurci ^{20, 21}.

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ (ou rotation spécifique) d'une substance ne dépend pas seulement de sa structure mais également de la longueur du tube d'échantillon et de sa concentration dans un solvant inactif. La température de la substance et la longueur d'onde de la lumière utilisée ont également un impact sur le pouvoir rotatoire ^{20, 21}. Tous ces éléments sont proportionnels et on évalue la rotation spécifique selon :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100 - \alpha / (l * c \text{ (solvant)}) \quad (\text{éq.5})$$

où t est la température, λ la longueur d'onde de la lumière, α la rotation observée en degrés, l est la longueur d'onde du tube en décimètres, c la concentration de la substance en grammes par 100 mL de solvant et entre parenthèses le nom de ce dernier ¹⁵.

Le pouvoir rotatoire est une propriété reliée principalement à la structure asymétrique des molécules. Lorsqu'elles sont dites chirales, leur image miroir ne peut se superposer l'une sur l'autre. Pour qu'une molécule soit optiquement active, il faut qu'elle soit chirale et donc asymétrique. Une grande majorité des composés organiques (tels les glucides, les protéines, les stéroïdes,...) possèdent cette particularité ^{20, 21}. On trouva dès le début du 19^e siècle, que certains liquides organiques (térébenthine, huiles de laurier et de citron, solutions de camphre dans l'alcool ou de sucre de canne dans l'eau) étaient optiquement actifs ²¹. Les huiles essentielles étant formées de substances organiques, leur mélange forme habituellement une solution dont on peut évaluer le pouvoir rotatoire. Pour les mêmes raisons que dans le cas de l'indice de réfraction, cette mesure devient alors un critère de qualité.

[1] Cet angle, dit "angle α " constitue la rotation observée.

[2] "Autrefois les symboles d et l étaient utilisés à la place de (+) ou (-) " ²¹.

L'appareil ayant servi aux mesures du pouvoir rotatoire de l'huile essentielle de *Ledum groenlandicum* Retzius, était un polarimètre de Rudolph à lecture sur vernier (0,1 °) avec une lampe au sodium (5893 Å) pouvant accueillir une cellule allant jusqu'à 200 mm. La cellule utilisée dans nos mesures mesurait 100 mm avec une capacité de 10 mL.

(E) L'INDICE DE KOVATS :

Le CPGCC est un appareil qui sépare les molécules composant un mélange. Le détecteur situé en bout de ligne est relié à un intégrateur qui traduit le signal électrique produit par le chromatographe, en terme de temps de rétention (Tr) (figure 11) . Celui-ci est à la fois représentatif des particularités de l'appareillage employé pour les analyses, et caractéristique de la substance dont il indique la présence.

Sous des conditions isothermiques, il existe une relation linéaire entre le logarithme du Tr et le poids moléculaire pour une série de molécules dites homologues . Ce fait a été largement utilisé dans le traitement des données obtenues à l'aide des CPG et a constitué la base des systèmes d'indice de rétention ¹⁵. Le plus répandu de ces systèmes est celui proposé par Kovats E. en 1965 (Réf. ¹⁵), dont le principe est de calculer un nombre, obtenu par interpolation logarithmique, qui relie un volume de rétention ajusté d'un composé A aux volumes de rétention ajustés d'un mélange d'hydrocarbures saturés linéaires à "n" carbones. On alloue à chaque hydrocarbure, un index égal à 100 fois son nombre de carbones et l'indice se calcule selon l'équation suivante :

$$I_A = 100N + 100n \frac{\log V'R(A) - \log V'R(N)}{\log V'R(N+n) - \log V'R(N)} \quad (\text{éq.6})$$

où $V'R(N+n)$ et $V'R(N)$ sont les volumes de rétention des hydrocarbures plus grand et plus petit que le volume de rétention du composé A ($V'R(A)$). N représente le nombre de carbones correspondant à l'hydrocarbure du volume de rétention $V'R(N)$ et "n", la différence entre ce nombre de carbones et celui de l'autre hydrocarbure ($V'R(N+n)$).

En pratique, on utilisera plutôt les temps de rétention que les volumes, et indique alors une référence à la phase liquide et à la température est alors indiquée:

$$I_{b\ a} = 100N + 100n \frac{\log t'R(A) - \log t'R(N)}{\log t'R(N+n) - \log t'R(N)} \quad (\text{éq.7})$$

où I est l'indice de rétention à la température b , dans la phase liquide a . L'indice obtenu de cette équation est alors équivalent à celui calculé à partir des volumes de rétention^{15, 22}. Cet indice prend communément le nom d'indice de Kovats (I_k). Chaque composé possède ainsi un indice qui le caractérise indépendamment des conditions d'analyse chromatographique. Il existe d'ailleurs certaines tables fournissant ces indices (Réf.²²) et permettant une certaine identification de composés inconnus obtenus lors d'une analyse chromatographique.

1.2.3 Traitements des données :

Les analyses sur CPGCC fournissent des chromatogrammes (réf.: figure 11) où apparaissent les temps de rétention et les pourcentages relatifs de chacun des composés constituant l'huile essentielle de l'espèce étudiée. Les Tr sont retransformés ensuite en indice de Kovats selon les équations établies précédemment. Les pourcentages doivent être recalculés dans les cas où un standard interne a été introduit afin d'obtenir les proportions réelles de chacune des molécules présentes dans le mélange. Ces calculs ont été effectués avec l'aide du logiciel Microsoft®Excel de Microsoft Corporation^{23,24,25}. Ce dernier est un tableur intégrant graphiques et base de données qui nous a permis d'intégrer l'équation de l' I_k et d'en effectuer le calcul rapidement sur un nombre de Tr pouvant dépasser 60 par analyse. Des exemples de rapport relatif à ces calculs apparaissent à l'annexe II. Les graphiques apparaissant dans cet ouvrage ont été construits à l'aide du logiciel CricketGraph de Microsoft Corporation. Le tout s'est travaillé sur un micro-ordinateur Macintosh Plus.

Les textes de ce mémoire ont été travaillé avec ce même ordinateur personnel avec l'aide du logiciel Microsoft® Word 4.0 de Microsoft Corporation²⁶, en appliquant la procédure relative à la rédaction et à la présentation d'un mémoire de l'UQAC²⁷.

CHAPITRE 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES APPLIQUÉES DANS L'ÉTUDE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS.

L'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius a été étudiée afin d'en établir la composition chimique, le rendement en huile et ses caractéristiques physiques et ce, en fonction de la plante dans son entier et selon ses différentes parties. L'étude de la variabilité saisonnière de l'huile, de même que celle en fonction du site de cueillette ont été effectuées. L'analyse de la composition de l'huile essentielle du lédon du Groenland en fonction du temps et de la méthode d'extraction a également été faite. Les sous-chapitres qui suivent sont le compte rendu des méthodes expérimentales appliquées pour obtenir nos résultats. Ces derniers apparaissent dans la section "résultats" (section III). Ils sont par la suite discutés dans la section "discussion".

2.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

2.1.1 Extraction des huiles essentielles :

L'huile essentielle du lédon du Groenland a été extraite en plusieurs occasions selon les trois techniques décrites (hydrodiffusion, hydrodistillation...) précédemment au chapitre 1 de la présente section. Le calendrier des extractions et analyses est fourni au tableau 4. Un code rappelant le nom de la plante et la date à laquelle a été effectuée la cueillette compose le numéro d'échantillon. Celui-ci comprend également une référence à la technique d'extraction utilisée (A ou B) et à la partie du plant traité (PE, Fl ...). Les extractions étaient effectuées en général le jour même de la cueillette ou le lendemain. Le matériel végétal était alors conservé au réfrigérateur. Lorsque la période avant l'extraction a été plus longue, la conservation s'est effectuée au congélateur.

TABLEAU 4
CALENDRIER DES EXTRACTIONS
DU LEDUM GROENLANDICUM RETZIUS.

# Échantillon [1]		Extract.	Chromatogr.		Masse végétale		Description et état du matériel.
			DB-5	SPCWX	Humide (g)	Sèche (g)	
1	LG89/06/19-FI1A	20/06/89	20/06/89	20/06/89	130,34	26,91	Fleurs entières
2	LG89/06/19-FE1A	20/06/89	21/06/89	21/06/89	200,08	94,22	Feuillage entier
3	LG89/06/19-JP1A	22/06/89	28/08/89	28/08/89	163,30	33,32	Jeunes pousses entières
4	LG89/06/22-Ti2A	27/06/89	28/06/89	28/06/89	142,20	71,30	Tiges en morceaux de 1 cm.
5	LG89/06/22-FI2A	28/06/89	28/06/89	28/06/89	110,50	23,61	Fleurs broyées au mélangeur.
6	LG89/06/22-JP2A	28/06/89	29/06/89	29/06/89	182,00	38,30	Jeunes pousses broyées
7	LG89/06/05-PE1A	29/06/89	03/07/89	03/07/89	200,40	75,68	PE, morceaux (congelées)
8	LG89/07/03-PE1A	03/07/89	05/07/89	05/07/89	211,04	75,50	PE, morceaux (fraîches)
9	LG89/07/03-PE1B	03/07/89	06/07/89	06/07/89	323,88	121,53	PE, morceaux (fraîches)
10	LG89/07/03-PE2B	05/07/89	05/07/89	05/07/89	342,04	----	PE, morceaux (fraîches)
11	LG89/06/05-PE2A	07/07/89	09/07/89	09/07/89	205,10	85,61	PE, morceaux (congelés)
12	LG89/07/03-PE2A	07/07/89	27/07/89	27/07/89	206,34	----	PE, morceaux (congelés)
13	LG89/08/05-PE1A	07/08/89	09/08/89	09/08/89	211,70	94,90	PE, morceaux (congelés)
14	LG89/08/05-PE2A	08/08/89	09/08/89	09/08/89	203,00	91,64	PE, morceaux (congelés)
15	LG89/08/05-PE3A	14/08/89	28/08/89	28/08/89	233,80	103,62	PE, morceaux (congelés)
16	LG89/08/05-PE3B	17/08/89	04/10/89	04/10/89	540,30	287,71	PE, morceaux (congelés)
17	LG89/08/05-PE2B	23/08/89	04/10/89	04/10/89	333,20	----	PE, morceaux (congelés)
18	LG89/08/23-Gi1	25/08/89	24/10/89	24/10/89	37,65 kg	----	Girardville/temps d'extraction
19	LG89/08/23-Gi2	29/08/89	13/10/89	13/10/89	29,95 kg	----	Girard./caractéristiques phys.
20	LG89/08/23-Gi3	16/10/89	18/10/89	18/10/89	905,00	----	Girard. vs Hydrodif. UQAC
21	LG89/09/06-PE1A	27/09/89	27/09/89	27/09/89	312,90	179,10	PE, morceaux (congelés)
22	LG89/09/06-PE2A	27/09/89	27/09/89	27/09/89	306,70	157,00	PE, morceaux (congelés)
23	LG89/09/06-PE3A	28/09/89	29/09/89	29/09/89	346,00	206,20	PE, morceaux (congelés)
24	LG89/08/05-PE4B	04/10/89	16/10/89	16/10/89	272,66	247,80	Matériel sec au départ
25	LG89/08/05-PE5B	05/10/89	18/10/89	18/10/89	283,53	259,10	Matériel sec au départ
26	LG89/10/10-PE1A	16/10/89	20/10/89	20/10/89	294,50	138,70	PE, morceaux (fraîches)
27	LG89/10/10-PE2A	21/11/89	22/11/89	22/11/89	365,80	----	PE, morceaux (fraîches)
28	LG89/10/10-PE3A	22/11/89	23/11/89	23/11/89	197,30	----	PE, morceaux (congelés)
29	LG90/06/20-FE2A	21/06/90	22/06/90	22/06/90	100,00	43,50	Feuillage 2 - morceaux (frais)
30	LG90/08/02-Gra1	03/08/90	05/08/90	05/08/90	41,340	----	Graines fr.(Likens-Nickerson)

[1] Description du # d'échantillon : LG = *Lédum groenlandicum* Retzius; 89/??/? = Date de la cueillette du plant; PE# = Plantes entières # d'extraction; FI# = Fleurs # d'extraction; FE# = Feuillage # d'extraction; Ti# = Tiges # d'extraction; JP# = Jeunes pousses # d'extraction; Gi = Girardville; Gr = Graines; A = Hydrodistillation; B = Hydrodiffusion

Pour les plantes dites entières, le traitement du matériel végétal avant l'extraction a été restreint au morcellement de la plante en pièces de trois à cinq centimètres. Ces morceaux comprenaient une parcelle de la tige, du feuillage, des jeunes pousses, et des fleurs ou graines selon la saison. Dans le cas des parties du lédon du Groenland, le matériel d'une même cueillette fut divisé selon les différentes parties du plant et extrait tel quel cas ou broyé au mélangeur pour les autres (se référer au Tableau 4 sous la colonne "description").

2.1.2 Analyses chromatographiques :

La composition chimique d'une huile essentielle est évaluée par l'analyse des pics tracés sur les chromatogrammes obtenus du passage de l'huile sur les CPGCC (colonne polaire et non-polaire). La composition de l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius a donc été établie par l'analyse sur CPGCC de toutes les extractions effectuées pendant cette recherche. Cette analyse s'est effectuée par la recherche de la concordance des temps de rétention du chromatogramme expérimental avec ceux d'une liste de standards^[1] analysés sur CPGCC. Celle-ci a été élaborée à partir des temps de rétention de produits purs qui ont été injectés sur les colonnes des chromatographes selon les conditions fournissant la meilleure résolution des pics. Ces conditions de programmation apparaissent au tableau 2 du chapitre 1 de la présente section. Comme nous utilisons deux appareils avec deux types de colonnes différentes (DB-5 et Spcwx), nous avons donc deux tables de temps de rétention des standards auxquelles nous nous référons pour élucider les chromatogrammes. Cette analyse bipartite offre l'avantage d'identifier avec une plus grande certitude les composés retracés qui doivent être présent sur les deux chromatogrammes.

L'identification finale d'une huile essentielle s'effectue par son analyse sur CG-SM. La spectrométrie de masse fournit une sorte "d'empreinte digitale" de chacun des composés présents dans l'huile. Pour l'huile du lédon du Groenland, nous avons utilisé cette technique en cinq occasions avec autant d'échantillons différents. Le tableau 5 fournit les numéros d'échantillon ayant servi à cet effet. Les spectrogrammes que l'on obtient sont la confirmation définitive de la présence d'un composé retracé auparavant par les listes des standards.

[1] Cette liste des standards a été construite par le personnel des laboratoires "LASÈVE" pour tous les usagers des chromatographes en fonction à l'UQAC.

Comme il arrive cependant que ces dernières ne contiennent pas certains des temps de rétention apparaissant sur le chromatogramme (CPGCC) étudié, le CG-SM devient un outil précieux puisqu'il fournit plusieurs indications sur la nature de ces pics inconnus.

Avec les spectrogrammes des composés inconnus, la masse moléculaire et la formule chimique d'un composé peuvent être retracées. Son identification peut se faire avec l'aide des banques de spectres existantes, à condition bien sûr qu'un spectre identique y soit présent.

Lorsque ces recherches sont infructueuses, il faut alors envisager la séparation des molécules. Les huiles essentielles sont des mélanges relativement complexes et leur séparation est laborieuse. Les techniques envisageables varient de la séparation par réactivité en fonction des groupements chimiques (cétones, alcool ...réf. 28,29,30) à celle de chacune des molécules par chromatographie (HPLC...réf.31 à 37).

TABLEAU 5

**ANALYSES SUR CG-SM DES EXTRACTIONS
DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS.**

# Échantillon	Extract	CG-SM* analysées (Nbr)	Pics	Description
10 LG88/11/06-01	15/11/88 14/06/89	29		Essais préliminaires
19 LG89/07/03-PE2B	05/07/89 04/08/90	N.D.		PE, morceaux (fraîches)
6 LG89/08/23-Gi2	29/08/89 04/08/90	N.D.		Girard. pour caractéristiques phy.
21 LG89/06/22-JP2A	28/06/89 22/01/90	Tous		Jeunes pousses broyées.
	27/09/89 22/01/90	Tous		PE, morceaux (morceaux)

* Les spécifications des appareils utilisés sont fournis au Tableau 3 du chapitre précédent.

2.1.3 Caractéristiques physiques :

Les caractéristiques physiques pour certaines des extractions des plantes entières ont été évaluées selon la méthodologie décrite aux paragraphes 1.2.2 et 1.2.3 . Lorsque le nombre d'essais était répété plus d'une fois, un rendement moyen en huile a été calculé. Il en fut de même pour l'indice de réfraction et le pouvoir rotatoire. La coloration de l'huile a été caractérisée à partir d'une évaluation visuelle des échantillons d'huile brute.

Les temps de rétention ont également été transformés en indice de Kovats (Voir section 1.2.2) les caractérisant ainsi plus adéquatement chacun des composés retracés. L'identification des pics, dans la présentation générale des résultats, se réfère à un numéro donné de façon arbitraire (1 à 49) et à son nom ou sa formule chimique lorsqu'ils sont connus sinon à l'indice de Kovats.

2.2 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DIFFÉRENTES PARTIES DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS

Pour étudier la composition de l'huile en fonction des différentes parties de l'arbuste, deux prélèvements au lac Simoncouche (figure 4) ont été effectués en 1989, soit les 19 et 22 juin. Les plants ont été découpés selon les quatre parties caractéristiques du thé du Labrador, soit : les feuilles à revers orangés, les jeunes pousses du printemps, les ombelles de fleurs et les tiges. L'huile essentielle a été extraite en un seul essai par hydrodistillations sur chacune de ces parties à l'exception des tiges du 19 juin et des feuilles du 22 juin qui n'ont pas été hydrodistillées.

Au total, six hydrodistillations avec système de collecte au solvant ont été effectuées. Elles apparaissent avec la lettre "A" et un code descriptif se référant à la partie étudiée dans les six premiers échantillons du tableau 4 . Les extraits ont été analysés sur les deux types de colonnes par CPGCC afin d'en élucider la composition chimique et d'en relever les différences. Les rendements ont été calculés à partir d'un standard interne de tétradécane introduit dans la solution huile-pentane. Les indices de réfraction, la densité et le pouvoir rotatoire n'ont pu être mesurés en raison du système de collecte utilisé pour les extractions .

Deux nouvelles extractions sur des parties du thé du Labrador ont été faites en 1990 à titre de vérification . Le feuillage prélevé le 20 juin a été extrait par hydrodistillation. Une cueillette de graines s'est faite le 4 août . L'huile essentielle a été obtenue par une extraction au Likens-Nickerson (figure 7) en raison de la petite quantité de matériel végétal.

Les rendements de ces deux extractions ont également été calculés par l'introduction d'un standard interne de tétradécane, les huiles étant recueillies directement dans le pentane pour les feuilles et dans l'hexane pour les graines.

2.3 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS EN FONCTION DE LA DATE DE CUEILLETTE.

Les hydrodistillations dont le numéro d'échantillon du tableau 4 apparaît avec la lettre "A" ont été effectuées en vue d'étudier les modifications de la composition chimique du *Ledum groenlandicum* Retzius en fonction de la période active de végétation soit des mois de juin à octobre. Les plants ont été prélevés mensuellement au lac Simoncouche (figure 4). Le calendrier de ces cueillettes apparaît au tableau 6.

L'huile essentielle de thé du Labrador a été recueillie directement dans le pentane à la sortie du réfrigérant. Les extraits obtenus ont été analysés sur les deux chromatographes et les résultats traités sur le modèle de rapport (annexe II) obtenu à l'aide du logiciel Excel ^{23,24}. La moyenne des analyses mensuelles a servi à l'étude finale de la variation de la composition chimique en fonction de la date d'échantillonnage. Les résultats apparaissent dans la section III-1.3 .

Les rendements sec et humide ont été calculés à partir d'un standard interne de tétradécane introduit dans l'extrait selon la méthodologie décrite précédemment. Les indices de réfraction, le pouvoir rotatoire et la densité n'ont pas été mesurés en raison de la technique de collecte utilisée.

2.4 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS EN FONCTION DE LA MÉTHODE D'EXTRACTION

Les échantillons marqués d'un "B" dans le tableau 4 ont été extraits selon la technique d'hydrodiffusion sur des échantillons de plantes entières. Quant à ceux extraits selon l'entraînement à la vapeur sous pression, ils apparaissent avec l'indice "Gi1" et "Gi2". Afin de clarifier la présentation, nous fournissons à nouveau toutes les extractions ayant servi à cette analyse en fonction de la technique d'extraction au tableau 7.

Comme les extractions n'ont pas été effectuées avec des plants prélevés aux mêmes dates ou aux mêmes sites, la comparaison a été faite deux à deux : soit entre les plants du 3 juillet et ceux du 5 août (lac Simoncouche) pour l'hydrodiffusion versus l'hydrodistillation, et entre les plants du 23 août (Girardville) pour l'hydrodiffusion versus l'entraînement à la vapeur sous pression. Ce sont les moyennes des analyses qui se répétaient plus d'une fois, qui apparaissent dans les résultats de la section III-1.4.

Les rendements humides et secs ont été calculés à l'aide d'un standard interne de tétradécane pour les extraits recueillis dans le pentane. Ceux récoltés directement ont été évalués en transformant le volume en masse via la densité moyenne obtenue des échantillons d'huile brute extraits des plants de thé du Labrador de Girardville (densité moyenne = 0,85 g/mL). Les indices de réfraction, et la densité ont été mesurés sur ces mêmes extraits lorsque les volumes d'huile obtenus le permettaient. Le pouvoir rotatoire n'a pu être mesuré que sur un seul échantillon (LG89/08/23Gi2) parce qu'il fut le seul à être disponible en quantité suffisante (volume > 10,0 mL).

suite du texte à la page 43 ...

TABLEAU 6

EXTRACTIONS UTILISÉES DANS L'ÉTUDE DE LA VARIABILITÉ
DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
EN FONCTION DE LA DATE DE CUEILLETTE.

# Échantillon	Extract.	Chromatogr.		Masse végétale		Description et état du matériel.
		DB-5	SPCWX	Humide (g)	Sèche (g)	
7 LG89/06/05-PE1A	29/06/89	03/07/89	03/07/89	200,40	75,68	PE, morceaux (congelés)
11 LG89/06/05-PE2A	07/07/89	09/07/89	09/07/89	205,10	85,61	PE, morceaux (congelés)
8 LG89/07/03-PE1A	03/07/89	05/07/89	05/07/89	211,04	75,50	PE, morceaux (fraîches)
12 LG89/07/03-PE2A	07/07/89	27/07/89	27/07/89	206,34	----	PE, morceaux (congelés)
13 LG89/08/05-PE1A	07/08/89	09/08/89	09/08/89	211,70	94,90	PE, morceaux (congelés)
14 LG89/08/05-PE2A	08/08/89	09/08/89	09/08/89	203,00	91,64	PE, morceaux (congelés)
15 LG89/08/05-PE3A	14/08/89	28/08/89	28/08/89	233,80	103,62	PE, morceaux (congelés)
21 LG89/09/06-PE1A	27/09/89	27/09/89	27/09/89	312,90	179,10	PE, morceaux (congelés)
22 LG89/09/06-PE2A	27/09/89	27/09/89	27/09/89	306,70	157,00	PE, morceaux (congelés)
23 LG89/09/06-PE3A	28/09/89	29/09/89	29/09/89	346,00	206,20	PE, morceaux (congelés)
26 LG89/10/10-PE1A	16/10/89	20/10/89	20/10/89	294,50	138,70	PE, morceaux (fraîches)
27 LG89/10/10-PE2A	21/11/89	22/11/89	22/11/89	365,80	----	PE, morceaux (fraîches)
28 LG89/10/10-PE3A	22/11/89	23/11/89	23/11/89	197,30	----	PE, morceaux (congelés)

2.5 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS EN FONCTION DU TEMPS D'EXTRACTION

Pour étudier la variation de la composition de l'huile essentielle pendant l'entraînement à la vapeur, le personnel de la Coopérative Forestière de Girardville a fourni sa collaboration en effectuant la cueillette de 68 kg de plants de thé du Labrador. Plus de la moitié (37,65 kg) ont servi à un premier entraînement à la vapeur sous pression dans leur alambic semi-industriel. Ce premier entraînement^[1] a été effectué en prélevant l'huile à intervalles réguliers sur une période de 4h:25. Il a donc servi à l'étude de l'huile en fonction du temps d'extraction.

Neuf prélèvements ont été effectués et les extraits d'huile obtenus ont été analysés sur CPGCC-DB5 et les indices de réfraction mesurés. La densité a été évaluée sur sept échantillons, les deux autres n'étant pas d'un volume suffisant. Les rendements ont donc été

[1] Le code sous lequel il apparaît aux tableaux 4 et 7 est : LG89/08/23Gi1 ;

calculés sur ces sept prélèvements en transformant le volume de chacun en sa masse à l'aide de sa densité. Le pouvoir rotatoire n'a pu être mesuré sur aucun des neuf échantillons d'huile prélevée, les volumes extraits étant insuffisant (réf. tableau 16, section III-1.5).

Lorsque toutes les mesures sur ces prélèvements périodiques ont été finalisées, l'huile a été recombinaée en un seul échantillon dont le CG-DB5 et l'indice de réfraction ont été pris, de même que la densité et le rendement calculés. Le pouvoir rotatoire de cet échantillon qualifié de "total" dans les résultats à la section III-1.5 n'a pu être mesuré bien que le volume soit suffisant. L'extraction à l'usine pilote de Girardville a fourni une huile bleue pâle alors qu'elle est habituellement jaune-vert translucide. Il s'agissait, selon le personnel présent à Girardville, d'une contamination par le chamazulène résultant d'une précédente extraction d'estragon sauvage. Il ne faut en effet que des traces infinitésimales de chamazulène pour entraîner une telle coloration bleue. Les analyses sur CPGCC de tous les prélèvements périodiques et du "total" de l'extrait "LG89/08/23Gi1" n'ont pas démontré la présence de ce contaminant.

TABLEAU 7

**CALENDRIER DES EXTRACTIONS EFFECTUÉES POUR L'ÉVALUATION
DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
EN FONCTION DES MÉTHODES D'EXTRACTION .**

# Échantillon Méthode de collecte		Extract.	Site de cueillette	Humide (g)	Sèche (g)	Masse végétale des huiles
8	LG89/07/03-PE1A	03/07/89	lac Simoncouche	211,04	75,50	dans le pentane
12	LG89/07/03-PE2A	07/07/89	lac Simoncouche	206,34	----	dans le pentane
9	LG89/07/03-PE1B	03/07/89	lac Simoncouche	323,88	121,53	dans le pentane
10	LG89/07/03-PE2B	05/07/89	lac Simoncouche	342,04	----	dans le pentane
13	LG89/08/05-PE1A	07/08/89	lac Simoncouche	211,70	94,90	dans le pentane
14	LG89/08/05-PE2A	08/08/89	lac Simoncouche	203,00	91,64	dans le pentane
15	LG89/08/05-PE3A	14/08/89	lac Simoncouche	233,80	103,62	dans le pentane
16	LG89/08/05-PE3B	17/08/89	lac Simoncouche	540,30	287,71	collecte directe
17	LG89/08/05-PE2B	23/08/89	lac Simoncouche	333,20	----	collecte directe
24	LG89/08/05-PE4B	04/10/89	lac Simoncouche	272,66	247,80	collecte directe
25	LG89/08/05-PE5B	05/10/89	lac Simoncouche	283,53	259,10	collecte directe
18	LG89/08/23-Gi1	25/08/89	Girardville	37,65kg	----	collecte directe
19	LG89/08/23-Gi2	29/08/89	Girardville	29,95kg	----	collecte directe
20	LG89/08/23-Gi3B	16/10/89	Girardville	905,00	----	collecte directe

SECTION III

Résultats

Les résultats sont regroupés dans le chapitre 1 de cette section. Il suit le même ordre de présentation que le second chapitre de la section des méthodes (section II-2). Ces résultats seront discutés dans la prochaine partie de ce document (section IV-1).

CHAPITRE 1

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS DES EXTRACTIONS ET ANALYSES DE L'HUILE ESSENTIELLE DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS .

Il faut se rappeler que l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius a été étudiée en fonction d'établir sa composition chimique et ses caractéristiques physiques selon la plante dans son entier et selon ses différentes parties, en fonction également des effets saisonniers, et finalement en fonction du temps et de la méthode d'extraction. Les paragraphes qui suivent sont le compte rendu des résultats expérimentaux obtenus des différentes extractions du thé du Labrador et des analyses subséquentes sur CPGCC. Ces résultats, rappelons-le, sont commentés dans la section "discussion" (Section IV).

1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS

L'analyse des chromatogrammes sur CPGCC de la trentaine d'extraction des différentes cueillettes de thé du Labrador a révélé une constance dans le tracé de l'huile essentielle. Plus d'une soixantaine de pics sont tracés à chaque analyse révélant la présence d'autant de molécules. On retrouve à l'annexe II, des exemples de rapport d'analyse et un exemple de chromatogramme sur DB-5 et Spcwx à l'annexe IX.

Nous avons retenu quarante-huit produits de la soixantaine de pics d'un tracé typique de l'huile essentielle du lédon du Groenland pour en faire l'étude précise. Notre choix s'est basé sur la fréquence de présence d'un composé en quantité supérieure à 0,5% de concentration sur les chromatogrammes. Le tableau 8 présente le compte-rendu global de nos recherches quant à la composition chimique de l'huile. Un numéro d'identification (1 à 48) a été attribué à chaque composé afin de le repérer plus rapidement et plus facilement tout au long du mémoire. Le nom du composé ainsi que sa formule chimique suivent ce numéro dans le tableau 8 sauf dans les cas où nous n'avons pu les repérer. Les indices de Kovats

DB5 et Spcwx, la masse moléculaire et les principaux fragments du spectre de masse y sont également fournis.

Les spectres de masse des composés non identifiés ou incertains sont fournis à l'annexe III avec leurs I_k , les formules chimiques lorsque disponibles. Afin de mettre en évidence les composés majeurs, les produits dont les pourcentages étaient supérieurs à 3,5% ont été regroupés au tableau 9. Le tableau 10 présente ceux dont les pourcentages variaient entre 1% et 3,5%.

Le tableau 11 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle du thé du Labrador. Les caractéristiques physiques de densité et de pouvoir rotatoire ont été difficiles à évaluer car les techniques de mesure de ces paramètres nécessitent un volume d'huile supérieur à 2,0 mL dans le cas de la densité et de plus de 10,0 mL pour le pouvoir rotatoire. C'est pourquoi l'on obtient qu'une seule valeur de pouvoir rotatoire. Quant à la densité, elle n'a été mesurable que sur les trois extractions effectuées en usine-pilote à Girardville. Les rendements ont été calculés pour la plupart des extractions et l'on en fournit les minima et maxima.

1.2 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DIFFÉRENTES PARTIES DU THÉ DU LABRADOR

De l'analyse par CG de l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius selon ses différentes parties, nous avons retenu les résultats sur la colonne apolaire (DB-5). Ce choix s'explique par la présence de pics à multiples composés sur les analyses par colonne polaire (Spcwx) (I_{kS} = 1621 et 1626).

Les résultats concernant les produits majeurs et les rendements pour les six extractions effectuées en 1989 apparaissent au tableau 12 (a). Les résultats totaux sont fournis à l'annexe III. Les figures 14 et 15 fournissent une représentation graphique séparant les terpènes hydrogénés et les composés oxygénés en fonction des dates de cueillettes pour les composés majeurs présentés au tableau 12 (a). Le tableau 12 (b) présente les essais effectués en 1990 sur le feuillage et sur les graines.

Suite du texte à la page 56 ...

TABLEAU 8
COMPOSITION GLOBALE DE L'HUILE ESSENTIELLE
DE *Ledum groenlandicum* Retzius

#	Identification	Formule	IkSpx	IkDB5	M +	Principaux fragments					Δ - %	
						100%	2°	3°	4°	5°	Min	Max
1	∞-pinène	C ₁₀ H ₁₆	1017	934	136	93	91	77	79	121	0,5	16,0
2	∞-thujène	C ₁₀ H ₁₆	1024	929	136	93	91	77	92	105	0,08	0,5
3	camphène	C ₁₀ H ₁₆	1063	948	136	93	121	79	67	107	0,3	2,7
4	β-pinène	C ₁₀ H ₁₆	1105	975	136	93	69	77	79	91	0,7	8,1
5	sabinène	C ₁₀ H ₁₆	1121	974	136	93	77	91	79	69	0,8	21,0
6	∞-phellandrène	C ₁₀ H ₁₆	1163	1002	136	93	91	77	119	134	tr	0,2
7	myrcène	C ₁₀ H ₁₆	1166	992	136	93	69	41	53	91	tr	0,4
8	∞-terpinène	C ₁₀ H ₁₆	1175	1015	136	121	93	136	91	77	0,05	2,2
9	limonène	C ₁₀ H ₁₆	1192	1028	136	68	67	93	79	53	0,1	4,3
10	β-phellandrène	C ₁₀ H ₁₆	1199	1028	136	93	91	77	121	136	0,1	2,2
11	β-ocimène (cis)	C ₁₀ H ₁₆	1238	1042	136	93	91	79	92	77	tr	0,4
12	γ-terpinène	C ₁₀ H ₁₆	1245	1060	136	93	91	77	136	121	0,5	4,4
13	β-ocimène (trans)	C ₁₀ H ₁₆	1257	1052	136	93	79	91	77	80	tr	0,15
14	p-cymène	C ₁₀ H ₁₄	1273	1023	134	119	134	91	65	103	0,3	2,1
15	terpinolène	C ₁₀ H ₁₆	1285	1087	136	93	121	136	91	79	0,1	0,9
16	N.D.	C ₁₀ H ₁₆ O	1563	1158	152	53	81	108	79	135	tr	6,1
17	acétate de bornyle	C ₁₀ H ₁₈ O	1576	1283	154	43	95	93	121	136	0,5	4,4
18	lédol ?	C ₁₅ H ₂₆ O	1585	1390	222	93	81	68	107	121	tr	2,3
19	β-caryophyllène	C ₁₅ H ₂₄	1586	1414	204	69	93	91	79	133	tr	4,2
20	terpinène-1 ol-4	C ₁₀ H ₁₈ O	1597	1174	154	71	111	93	55	86	0,3	9,0
21	N.D.	C ₁₀ H ₁₆ O	1621	1153	152	81	55	95	42	123	tr	1,1
22	N.D.	C ₁₀ H ₁₄ O	1621	1180	150	79	77	107	105	91	tr	1,0
23	N.D.	?	1621	1184		n.d.					tr	1,3
24	myrténal ?	C ₁₀ H ₁₄ O	1621	1190	150	42	107	77	59	91	tr	3,5
25	N.D.	C ₁₀ H ₁₆	1626	1114	136	93	77	121	91	65	tr	2,0
26	N.D.	C ₁₀ H ₁₆ O	1626	1192	152	79	91	108	77	119	tr	1,5

TABLEAU 8 (suite)

**Composition globale de l'huile essentielle
du *Ledum groenlandicum* Retzius**

#	Identification	Formule	IkSpx	IkDB5	M+	Principaux fragments					Δ - %	
						100%	2°	3°	4°	5°	Min	Max
27	N.D.	C ₁₀ H ₁₄	1652	1135	134	55	92	70	83	109	tr	4,8
28	∞-humulène	C ₁₅ H ₂₄	1663	1450	204	93	80	121	147	107	tr	17,5
29	germacrène-D	C ₁₅ H ₂₄	1705	1477	204	161	105	91	81	119	tr	2,3
30	N.D.	?	1710	?		n.d.					0,04	3,0
31	∞-sélinène ?	C ₁₅ H ₂₄	1714	1482	204	105	79	93	67	121	2,5	9,0
32	β-sélinène ?	C ₁₅ H ₂₄	1720	1490	204	93	107	133	55	189	tr	12,6
33	farnésène ????	?	1735	?		n.d.					tr	1,0
34	∞-farnésène ?	C ₁₅ H ₂₄	1753	1499	204	93	67	79	107	119	tr	2,0
35	N.D.	C ₁₀ H ₁₆ O	1755	1194	152	84	83	69	56	119	tr	0,7
36	cuminaldéhyde	C ₁₀ H ₁₄ O	1779	1235	150	133	148	105	77	119	tr	1,2
37	N.D.	?	1786	?		n.d.					tr	1,8
38	N.D.	C ₁₀ H ₁₆ O	1791	1225	152	55	109	67	69	91	tr	2,5
39	germacrène-B ??	C ₁₅ H ₂₄	1816	1552	204	121	93	67	105	53	0,1	18,4
40	N.D.	C ₁₅ H ₂₀ O	1867	1493	216	108	79	91	77	133	tr	4,0
41	N.D.	C ₁₀ H ₁₈ O	1888	1117	154	79	93	71	93	69	tr	0,5
42	N.D.	C ₁₅ H ₂₄ O	2029	1754	220	109	138	123	81	119	0,03	1,3
43	N.D.	?	2052	?		n.d.					tr	0,9
44	N.D.	C ₁₅ H ₂₄	2117	1601	204	59	149	81	108	164	0,3	2,0
45	N.D.	C ₁₅ H ₂₀ O	2162	1686	216	108	93	145	79	216	tr	3,7
46	germacrone	C ₁₅ H ₂₂ O	2217	1689	218	107	67	135	136	53	0,3	52,6
47	N.D.	C ₁₅ H ₂₄ O	2284	1718	220	55	67	107	81	95	tr	1,0
48	N.D.	C ₁₅ H ₂₂ O	2492	1781	218	95	69	67	133	176	0,3	3,6

TABLEAU 9

Composés dans l'huile essentielle du thé du Labrador
dont les concentrations sont supérieures à 3,5%.

#	Constituants ^a	Ik Spcwx	Tr	Ik DB-5	Tr	Pourcentages relatifs	
1	α -pinène	1017	7,50	934	11,44	0,5	- 16,0
4	β -pinène	1105	11,06	975	13,95	0,7	- 8,1
5	sabinène	1121	11,89	974	13,85	0,8	- 21,0
9	limonène	1192	16,23	1028	17,45	0,1	- 4,3
12	γ -terpinène	1245	19,12	1060	19,60	0,5	- 4,4
16	C ₁₀ H ₁₄ O	1563	39,66	1158	26,71	tr	- 6,1
17	ac. de bornyle	1576	40,53	1283	35,72	0,5	- 4,4
19	β -caryophyllène	1486	41,30	1414	44,59	tr	- 4,2
20	terpinène-1 ol-4	1597	42,06	1174	27,90	0,3	- 9,0
27	C ₁₀ H ₁₆ O ??	1652	45,11	1135	25,02	tr	- 4,8
24	myrténal ?	1621	43,42	1190	29,12	tr	- 3,5
28	α -humulène	1663	45,72	1450	46,78	tr	- 17,5
31	α -sélinène ?	1714	48,68	1482	48,87	2,5	- 9,0
32	β -sélinène ?	1720	49,03	1490	49,46	tr	- 12,6
39	γ -élémane?? ^b	1816	54,95	1552	53,21	0,1	- 18,4
40	C ₁₅ H ₂₀ O	1867	57,54	1493	49,66	tr	- 4,0
45	C ₁₅ H ₂₀ O	2162	72,73	1686	61,11	tr	- 3,7
46	germacrone	2217	75,57	1689	61,28	0,3	- 52,6
48	C ₁₅ H ₂₂ O	2492	88,38	1781	66,36	tr	- 3,6

a : Identification par CG-SM;

b : Forte présomption de germacrène-B; les spectres de masse du γ -élémane correspondent mais non les Ik.

TABLEAU 10

Composés dans l'huile essentielle du thé du Labrador
dont les concentrations sont situées entre 1,0% à 3,5%.

#	Constituants	Spewx		DB-5		Pourcentages relatifs	
		Ik	Tr	Ik	Tr		
3	camphène	1063	9,19	948	12,23	0,3	-2,7
8	α -terpinène	1175	15,09	1015	16,66	0,05	-2,2
10	β -phellandrène	1199	16,72	1028	17,45	0,1	-2,2
14	p-cymène	1273	20,72	1023	17,16	0,3	-2,1
18	lédol	1585	41,18	1390	42,97	tr	-2,3
21	C ₁₀ H ₁₆ O	1621	43,42	1153	26,36	tr	-1,1
22	myrténol-(+)??	1621	43,42	1180	28,36	tr	-1,0
23	n.d.	1621	43,42	1184	28,69	tr	-1,3
25	C ₁₀ H ₁₆	1626	43,70	1114	23,66	tr	-2,0
26	myrténol-(-)?	1791	53,57	1192	29,27	tr	-1,5
29	germacrène-D	1705	48,15	1477	48,58	tr	-2,3
30	n.d.	1710	48,45	?	-	0,04	-3,0
34	α -farnésène ??	1753	51,08	1499	50,07	tr	-2,0
36	cuminaldéhyde	1779	52,75	1235	32,24	tr	-1,2
38	C ₁₀ H ₁₆ O	1796	53,80	1225	31,55	tr	-2,5
42	C ₁₅ H ₂₄ O	2029	66,25	1754	64,85	0,03	-1,3
44	C ₁₅ H ₂₄ ?	2117	70,53	1601	56,26	0,3	-2,0
47	C ₁₅ H ₂₄ O	2284	78,58	1718	62,88	tr	-1,0

TABLEAU 11
Caractéristiques physico-chimiques
de l'huile essentielle du thé du Labrador
(Ledum groenlandicum Retzius)

Caractéristiques	Minima	Maxima
% de rendement (humide) ^a	0,16	0,61
% de rendement (sec) ^b	0,36	1,64
Indice de réfraction	1,4614	1,5159
Densité (g/mL) ^c	0,8493	0,8714
Pouvoir rotatoire ^d	+ 2,6°	
Coloration ^e	jaune-vert pâle (transparent)	

a: Masse d'huile obtenue par rapport à la masse végétale fraîche avant extraction.

b: Masse d'huile obtenue par rapport à la masse végétale séchée après extraction.

c: La densité n'a pu être mesurée que sur les huiles obtenues des plants cueillis à Girardville (Lac-St-Jean , Québec) en raison du volume d'huile supérieur à 2,0 mL que l'on obtient à cette usine pilote. Les volumes obtenus des extractions de plants du lac Simoncouche sont inférieurs à cette valeur.

d: Le pouvoir rotatoire a été mesuré avec un seul échantillon en provenance de Girardville, en raison du volume de 10,0 mL nécessaire à cette mesure.

e: Interprétation visuelle.

TABLEAU 12 (a)

**Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador
en fonction des parties de la plante (1989).**

#	Constituants ^a	F11 ^b	Jp1	Fe1	F12	Jp2	Ti2
1	α-pinène	8,49	11,09	5,49	4,94	5,28	2,33
4	β-pinène	7,77	9,40	2,87	3,36	5,60	3,63
5	sabinène	8,89	17,12	5,26	35,50	18,42	9,25
9	limonène	24,20	16,77	0,81	0,93	2,40	1,81
12	γ-terpinène	2,52	4,12	1,07	3,14	7,01	5,84
17	ac. de bornyle	1,84	2,84	2,37	1,67	2,33	5,96
20	terpinène-1 ol-4	2,30	5,47	8,01	7,42	9,62	13,12
26	myrténol(-)	2,85	1,61	8,71	1,54	1,00	5,39
27	C ₁₀ H ₁₆ O ?	2,97	1,32	8,26	1,81	0,70	3,55
31	α-sélinène ?	4,11	0,98	2,88	3,03	2,65	1,02
39	γ-élémane ?	traces	0,09	traces	0,20	1,67	traces
41	C ₁₀ H ₁₈ O ?	1,13	0,29	2,54	0,91	0,70	3,93
46	germacrone	0,95	0,77	0,63	0,46	12,29	0,49
48	C ₁₅ H ₂₂ O	10,48	5,81	5,88	7,53	2,78	4,93
% RENDEMENTS HUM. ^c		0,22	0,45	0,13	0,40	0,77	0,06
% RENDEMENTS SECS ^c		1,09	2,20	0,27	1,87	3,67	0,11

a: % des produits majeurs identifiés par CG-DB5 .

b: Fl= fleurs; Jp= jeunes pousses; Fe= feuillage; Ti= tiges;
dates des cueillettes: 1= 19/06/89; 2= 22/06/89

c: Calculés à partir d'un standard interne de tétradécane sur CG-Spcwx relativement à la masse de matière végétale fraîche introduite dans l'alambic pour le rendement humide ou à la masse séchée après extraction pour le rendement sec.

TABLEAU 12 (b)

**Analyse de l'huile essentielle
du thé du Labrador
en fonction des parties de la plante (1990).**

#	Constituants ^a	Fe1 ^b	Gr1 ^b
1	α -pinène	4,44	2,78
4	β -pinène	3,15	2,00
5	sabinène	5,40	0,57
9	limonène	2,05	1,14
12	γ -terpinène	1,46	0,58
17	ac. de bornyle	4,20	1,72
20	terpinène-1 ol-4	7,71	1,86
26	myrténol(-)	0,84	5,52
27	C ₁₀ H ₁₆ O ?	7,64	5,00
31	α -sélinène ?	2,04	8,70
39	germacrène-B?	1,16	5,52
41	C ₁₀ H ₁₈ O ?	1,16	6,97
46	germacrone	2,00	1,44
48	C ₁₅ H ₂₂ O	9,61	9,64
% RENDEMENTS HUMIDES ^c		0,12	0,24
% RENDEMENTS SECS ^c		0,27	n.d.
a: % des produits majeurs identifiés par CG-Spcwx . b: Fe= feuillage; Gr= graines (extraction par Likens-Nickerson); dates des cueillettes: Fe1= 20/06/90; Gr1= 04/08/90 c: Calculés à partir d'un standard interne de tétradécane sur CG-Spcwx relativement à la masse de matière végétale fraîche introduite dans l'alambic pour le rendement humide ou à la masse séchée après extraction pour le rendement sec.			

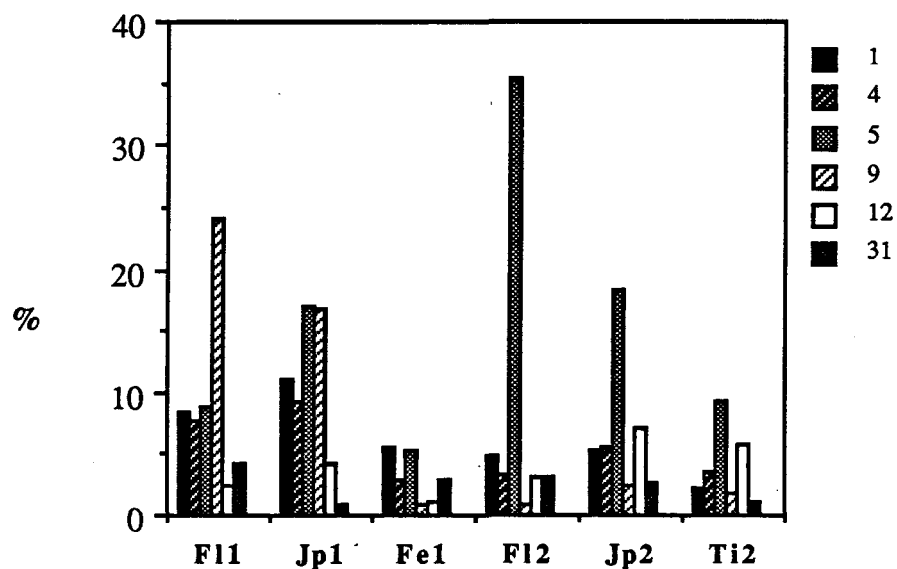


Figure 14 (a)

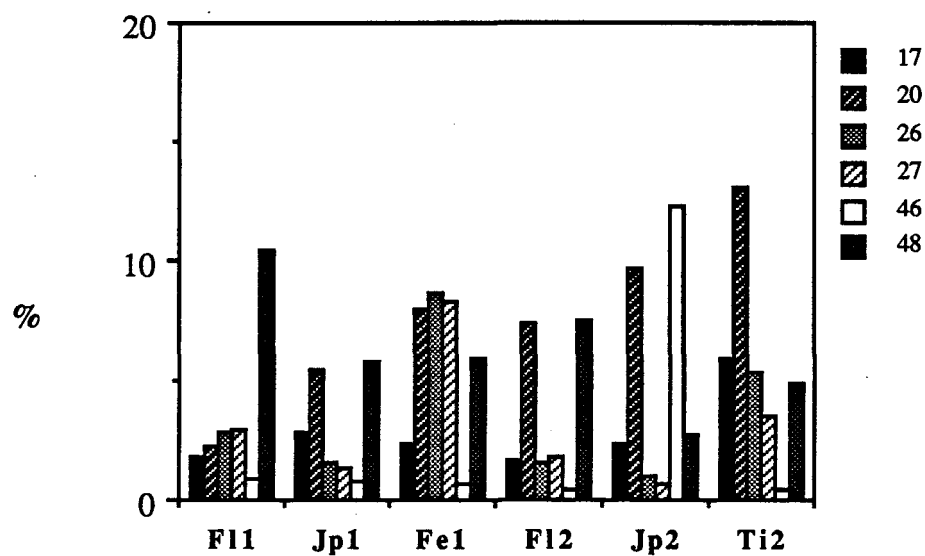


Figure 14 (b)

Variation des terpènes hydrogénés (a) et des composés oxygénés (b) selon les différentes parties du *Ledum groenlandicum* Retzius [1]

[1] Les nombres dans la légende réfèrent aux numéros du tableau 12

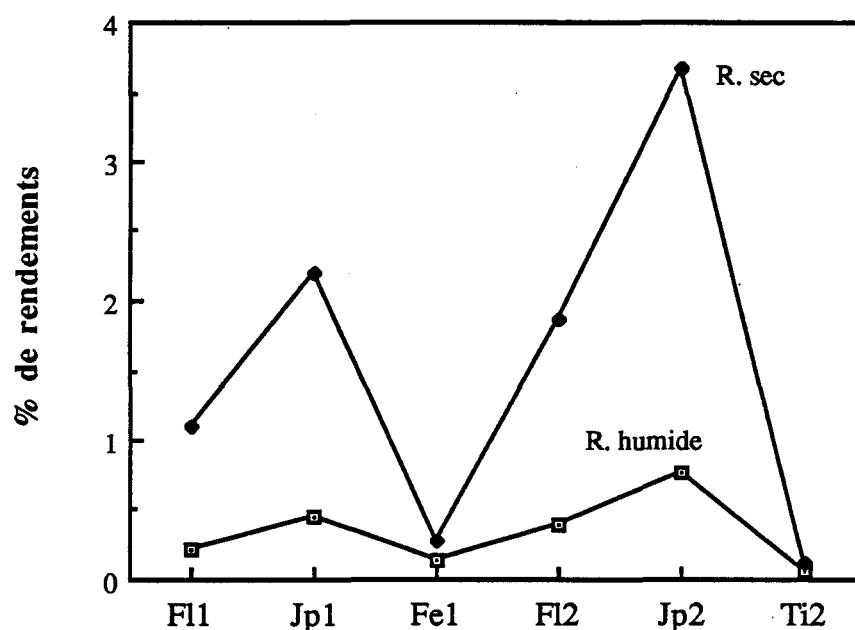


Figure 15

Variation des pourcentages de rendements humides et secs en fonction des différentes parties du thé du Labrador.

1.3 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DATES DE CUEILLETES DU THÉ DU LABRADOR

La liste complète des composés et de la moyenne mensuelle de leur concentration est fournie à l'annexe V. Le tableau 13 présente la variation des composés majeurs retracés dans l'une ou l'autre des analyses mensuelles. La moyenne mensuelle des rendements secs et humides y est également présente. Il est à noter cependant que les valeurs de rendement sec des mois de juin, juillet et octobre sont celles d'une seule hydrodistillation. Il en est de même pour le rendement humide du moins de juin.

Une représentation graphique par histogramme de la variation des terpènes hydrogénés et des composés oxygénés présentés au tableau 13 apparaît à la figure 16 . Les variations dans les rendements sont fournis par graphique linéaire à la figure 17 .

1.4 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU THÉ DU LABRADOR EN FONCTION DE LA TECHNIQUE D'EXTRACTION

Pour évaluer la variation de la composition de l'huile en fonction de la technique d'extraction utilisée pour soutirer l'huile de la plante, nous avons relevé la concentration des composés majeurs retrouvés le plus fréquemment dans les analyses précédentes. Le tableau 14 présente les résultats en tandem selon la date des cueillettes et selon le site de cueillette des échantillons tel que déjà décrit à la section II-2.4. L'annexe VIII fournit la liste complète des résultats. Les rendements humides et secs, lorsque disponible y apparaissent également.

La figure 18 présente un regroupement des terpènes hydrogénés (fig. 18 (a)) et des composés oxygénés (fig. 18 (b)). Les rendements apparaissent en histogramme à la figure 19 puisqu'il n'existe pas de liens entre les différents tandems.

1.5 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS EN FONCTION DU TEMPS D'EXTRACTION

L'analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction du temps d'extraction s'est effectuée, rappelons-le, sur une cueillette de plants à Girardville, Lac-St-Jean. Les composés majeurs pour chaque prélèvement périodique apparaissent au tableau 15. Les figures 24 et 25 donnent une représentation graphique de la variation des terpènes hydrogénés et des composés oxygénés en fonction du temps d'extraction. Les résultats complets de l'analyse sur CG-DB5 de l'extrait total sont fournis avec les autres extraits de Girardville à l'annexe VI.

Le tableau 16 présente les caractéristiques physico-chimiques de chacun des échantillons prélevés, ainsi que celles de l'extrait global. Il est à noter que le volume expérimental indique la quantité d'huile prélevée à chaque période et que le volume cumulatif en représente la somme. Une représentation par graphique linéaire de ces paramètres apparaît aux figures 20 à 23.

TABLEAU 13

**Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador en fonction
de la date de cueillette (1989).**

#	Constituants ^a	06/05	07/03	08/05	09/06	10/10
1	α -pinène	1,26	16,43	5,67	3,42	7,49
4	β -pinène	1,02	7,99	6,24	4,26	4,46
5	sabinène	2,04	22,11	11,03	9,82	7,80
12	γ -terpinène	1,26	4,71	2,37	2,02	2,94
20	terpinène-1 ol-4	2,24	9,37	7,14	2,79	6,43
24	myrténal	0,15	0,93	3,63	2,63	5,29
27	C ₁₀ H ₁₆ O ??	0,13	1,01	2,26	2,76	5,42
31	α -sélinène ?	2,01	3,79	3,27	3,36	2,69
32	β -sélinène ?	4,34	1,43	1,73	1,45	2,00
39	γ -élémane?	3,29	0,15	4,09	1,86	1,84
46	germacrone	62,56	0,39	1,11	0,81	0,56
48	C ₁₅ H ₂₂ O	1,30	4,02	3,14	3,74	1,89
% RENDEMENTS HUM ^b		0,24	0,53	0,28	0,38	0,28
% RENDEMENTS SECS ^b		0,59	1,28	0,64	0,66	0,71

a: % moyens des produits majeurs obtenus de trois hydrodistillations effectuées sur la plante entière; identification par CG-DB5;

b: Calculés à partir d'un standard interne de tétradécane sur CG-DB5 et relatif à la masse de matière végétale fraîche introduite dans l'alambic ou séchée après hydrodistillation .

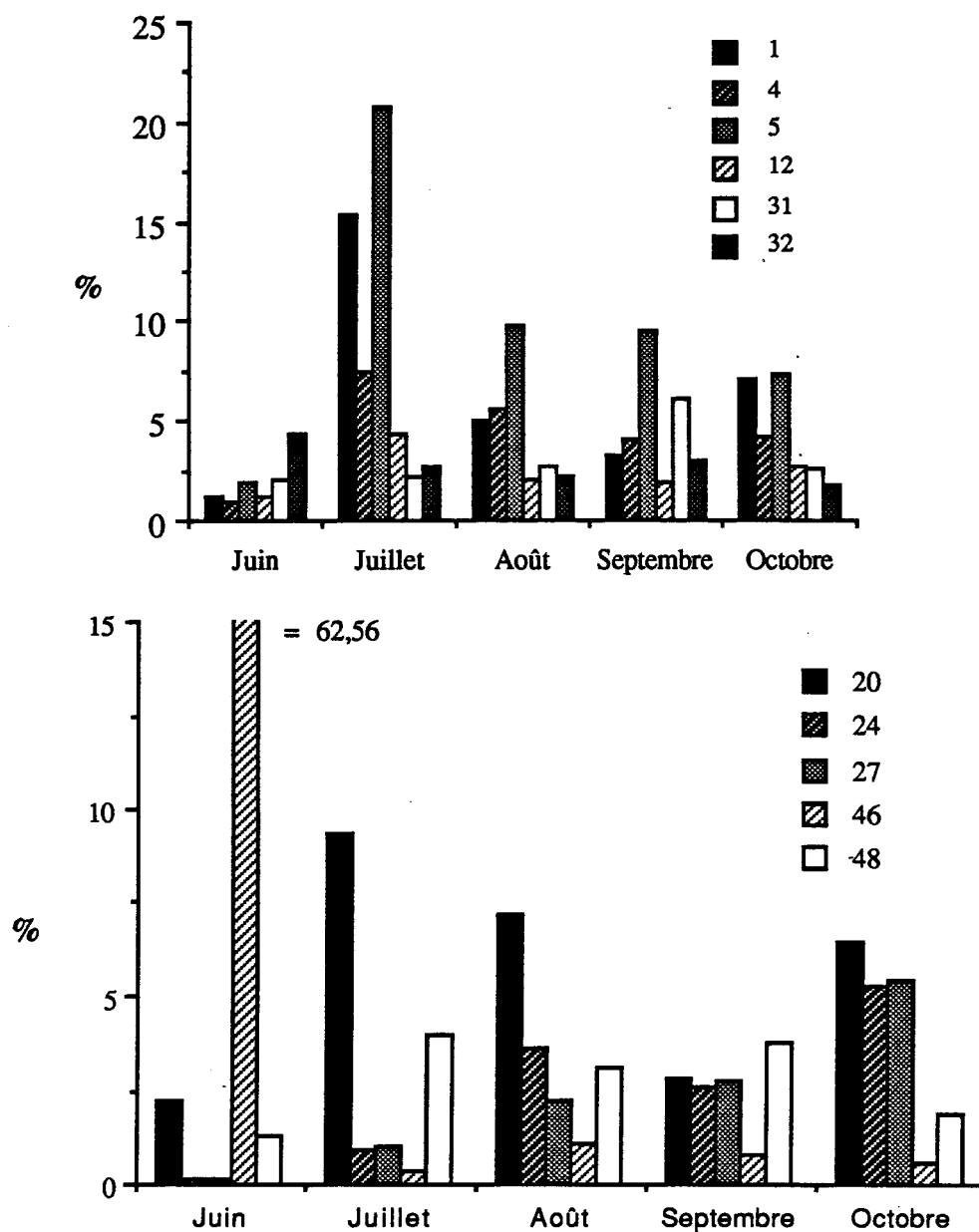


Figure 16

Variation des terpènes hydrogénés (ci-haut) et des composés oxygénés en fonction de la date de cueillette (1989) du thé du Labrador .

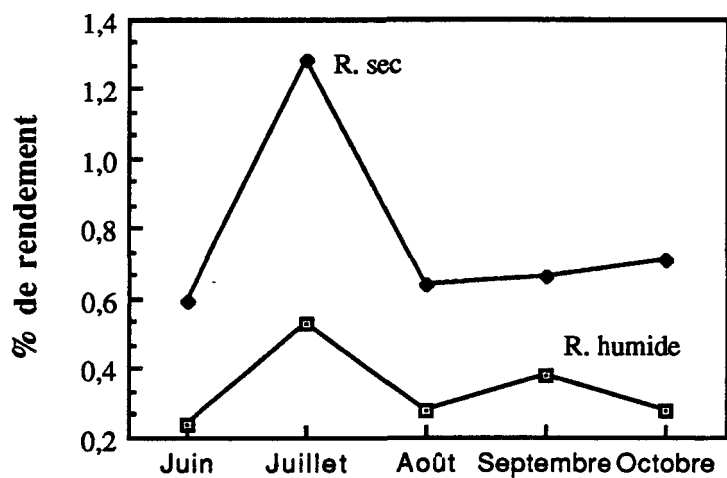


Figure 17

**Variation du % de rendement en fonction
de la date de cueillette (1989)
du thé du Labrador.**

TABLEAU 14

**Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador
en fonction de la technique d'extraction .**

#	Constituants ^a	Hds ^b 07/03	Hdf 07/03	Hds ^b 08/05	Hdf 08/05	HdfP ^c 08/23	Hdf 08/23
1	α-pinène	16,43	15,53	5,67	4,81	0,69	1,14
4	β-pinène	7,99	6,78	6,24	3,83	0,71	1,50
5	sabinène	20,22	31,01	11,03	20,05	0,90	1,71
17	ac. de bornyle	1,17	2,09	2,70	2,43	0,72	0,47
20	terpinène-1 ol-4	9,37	2,01	7,14	1,66	0,03	0,10
24	myrténal	0,88	0,88	0,92	0,53	traces	traces
27	C ₁₀ H ₁₆ O ?	1,01	1,25	2,26	0,04	traces	traces
31	α-sélinène ?	3,79	7,19	3,27	4,92	3,59	6,48
32	β-sélinène ?	1,43	0,29	1,73	6,68	6,93	12,54
39	germacrène-B??	0,15	0,25	4,09	8,35	14,83	18,43
46	germacrone	0,39	0,33	1,11	0,55	13,76	2,35
48	C ₁₅ H ₂₂ O	4,02	2,64	3,15	1,78	0,28	0,37
% RENDEMENTS hum.		0,53	0,59	0,28	0,49	1,2e-3	0,28
% RENDEMENTS secs		1,28	1,64	0,64	0,73	n.d.	n.d.

a: % des produits majeurs identifiés par CG-DB5 ;

b: Comparaison de l'hydrodistillation (Hds) vs l'hydrodiffusion (Hdf) pour des échantillons provenant du lac Simoncouche, Saguenay le 3 juillet et le 5 août;

c: Hydrodiffusion (Hdf) vs hydrodiffusion à la vapeur sous pression (HdfP) pour des plants provenant de Girardville au Lac-St-Jean, Québec, cueillis le 23 août 1989.

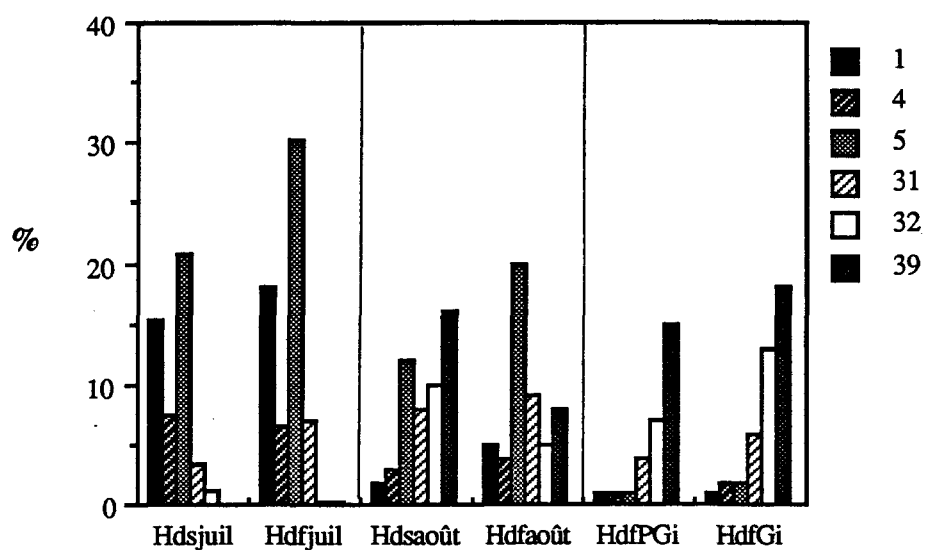


Figure 18 (a)

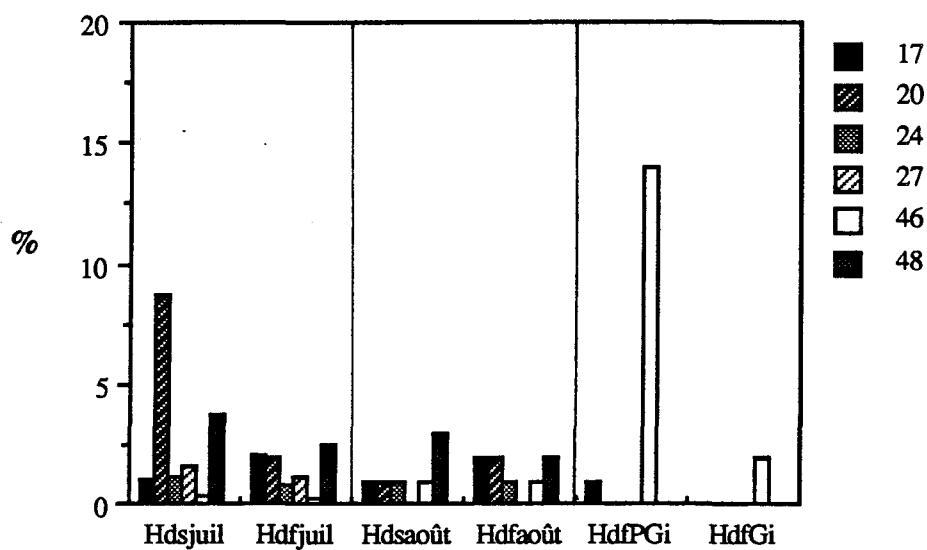


Figure 18 (b)

Variation des terpènes hydrogénés (a) et des composés oxygénés (b) en fonction de la technique d'extraction.

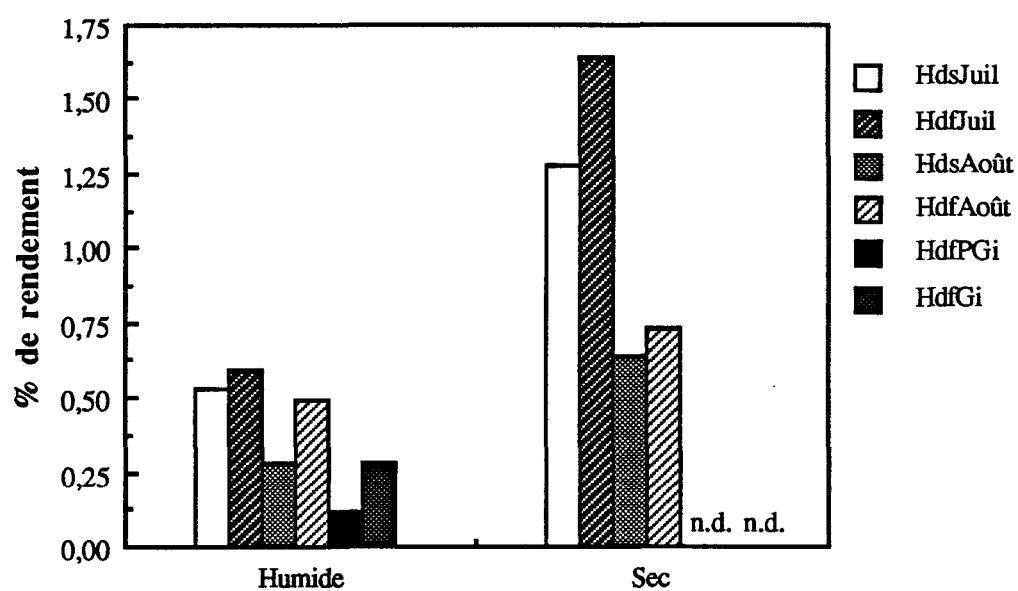


Figure 19

Variation du rendement en fonction de la technique d'extraction

TABLEAU 15

**Analyse de l'huile essentielle du thé du Labrador
en fonction du temps d'extraction.^a**

#	Constituants ^b	30 ^c	45	60	80	100	130	175	235	265	Total
1	α -pinène	3,29	3,22	1,95	1,66	1,19	0,70	0,68	0,61	0,31	0,87
4	β -pinène	4,28	3,99	2,46	1,96	1,39	1,48	0,79	0,72	0,42	1,10
5	sabinène	8,52	7,58	4,45	3,54	2,39	1,48	1,29	1,12	0,50	1,89
17	ac. de bornyle	3,14	2,37	2,07	1,52	1,08	0,78	0,70	0,44	0,31	0,98
18	lédol ??	1,25	1,36	1,58	1,78	1,94	2,04	1,93	1,93	2,04	2,07
28	α -humulène	14,57	14,47	15,90	16,35	16,65	16,78	15,85	14,63	14,17	17,33
31	α -sélinène ?	4,36	4,13	4,43	4,41	4,43	4,45	4,16	3,88	3,89	4,49
32	β -sélinène ?	6,03	6,09	6,89	7,33	7,82	8,34	7,94	7,71	4,78	8,25
49	δ -cadinène?	2,35	2,55	2,81	3,23	3,65	4,28	4,36	4,56	5,68	4,42
39	germacrène-B?	12,06	13,62	16,02	17,83	19,63	21,36	20,52	20,16	21,59	20,03
45	C ₁₅ H ₂₀ O	1,74	2,06	2,45	2,79	3,52	3,65	3,55	3,83	4,22	3,15
46	germacrone	11,00	11,10	12,31	13,03	14,10	14,82	14,79	15,18	17,13	13,53

a: Extraction de masse en usine-pilote de plants provenant de Girardville (Lac-St-Jean, Québec) cueillis le 23/08/89;

b: % des produits majeurs identifiés par CG-DB5 ;

c: Temps d'extraction, en minutes, à partir de la première goutte d'huile recueillie .

TABLEAU 16

**Caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle
du thé du Labrador
en fonction du temps d'extraction.**

	30 ^a	45	60	80	100	130	175	235	265	Total
V. EXPÉRIMENTAUX^b	0,8	3,6	3,3	4,5	5,2	4,5	12,3	11,0	9,8	55,0
DENSITÉ (g/mL)	n.d.	0,8381	n.d.	0,8472	0,8491	n.d.	0,8563	0,8595	0,8620	0,8550
Indice de réfraction	1,5013	1,5034	1,5064	1,5086	1,5109	1,5126	1,5136	1,5150	1,5157	1,5128
RENDEMENTS^c	n.d.	8,0 ^{e-5}	n.d.	1,0 ^{e-4}	1,2 ^{e-4}	n.d.	2,8 ^{e-4}	2,5 ^{e-4}	2,2 ^{e-4}	1,2 ^{e-3}
V. CUMULATIFS^d	0,8	4,4	7,7	12,2	17,4	21,9	34,2	45,2	55,0	55,0

a: Temps d'extraction, en minutes, à partir de la première goutte de distillat recueillie .

b: Volume d'huile prélevée à chaque période prédéterminée (en mL) .

c: Rendement humide de chaque prélèvement d'huile par rapport à 37,65 kg de plants introduits dans l'alambic (en %).

d: Volume d'huile cumulatif obtenu par addition des volumes expérimentaux (en mL).

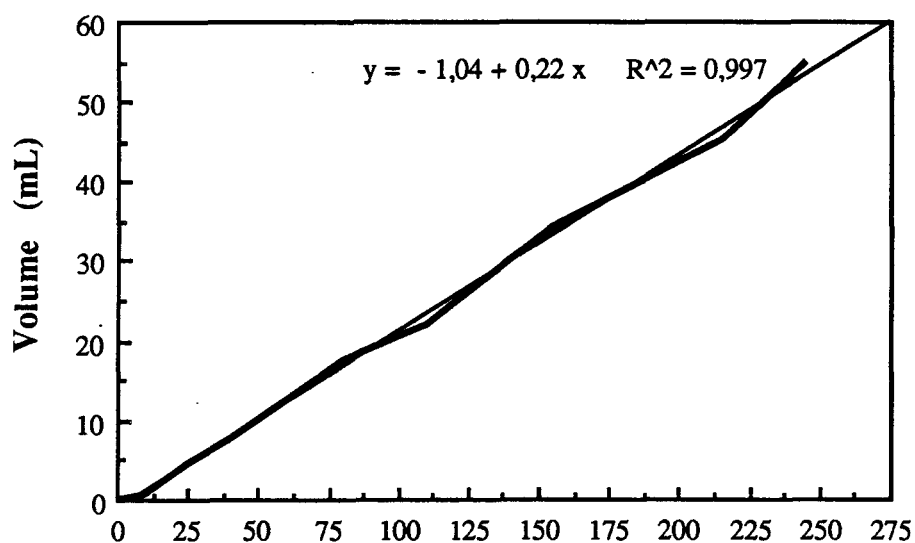


Figure 20 : Variation du volume d'huile essentielle en fonction du temps d'extraction (min).

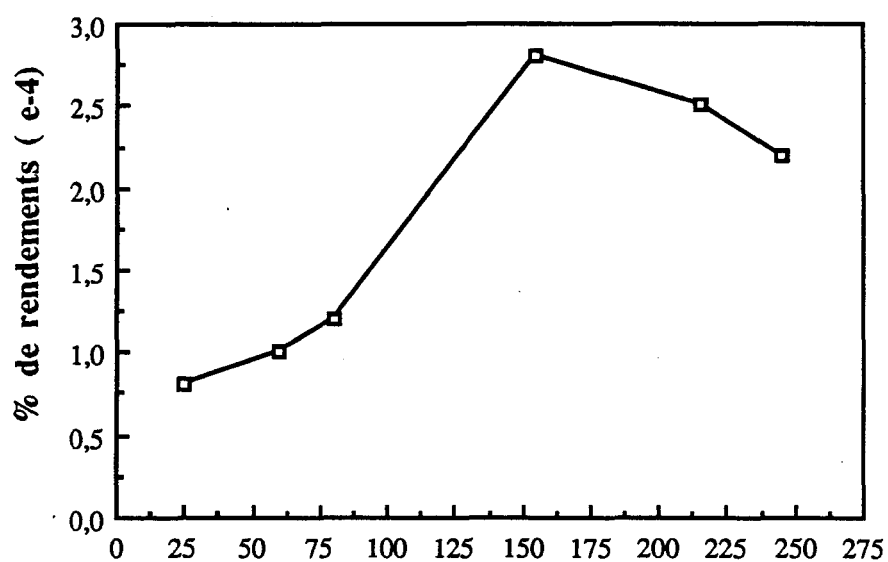


Figure 21 : Variation du rendement en huile essentielle des prélèvements en fonction du temps d'extraction (min).

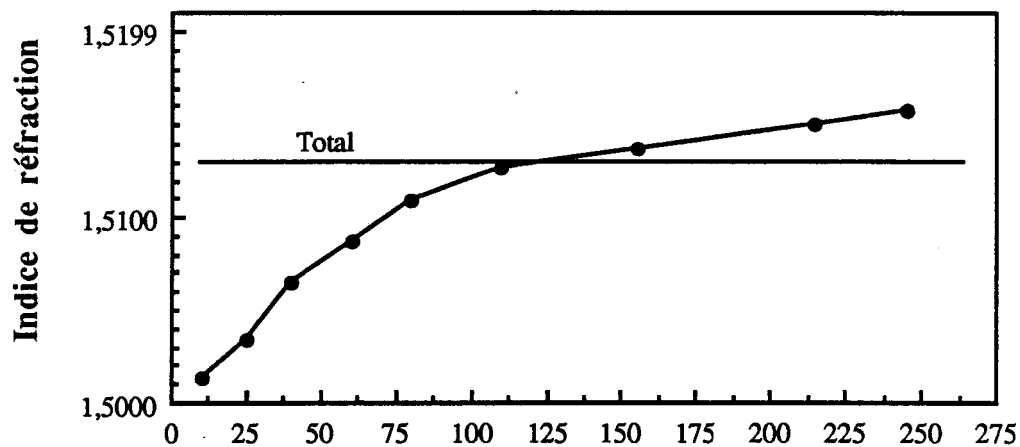


Figure 22 : Variation de l'indice de réfraction de chaque prélèvement en fonction du temps d'extraction (min).^[1]

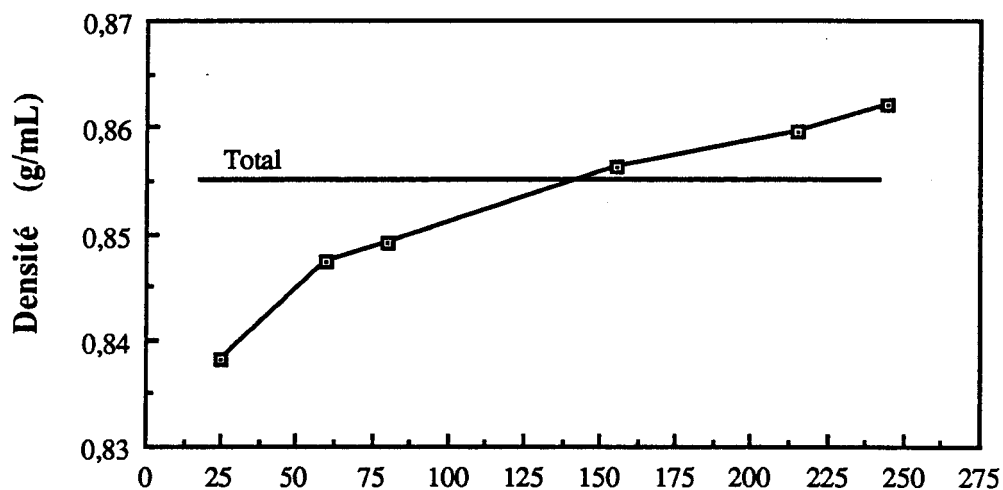


Figure 23 : Variation de la densité de chaque prélèvement en fonction du temps d'extraction (min).^[1]

^[1] La droite horizontale indique la valeur de l'indice de réfraction ou de la densité de l'huile recombinaée.

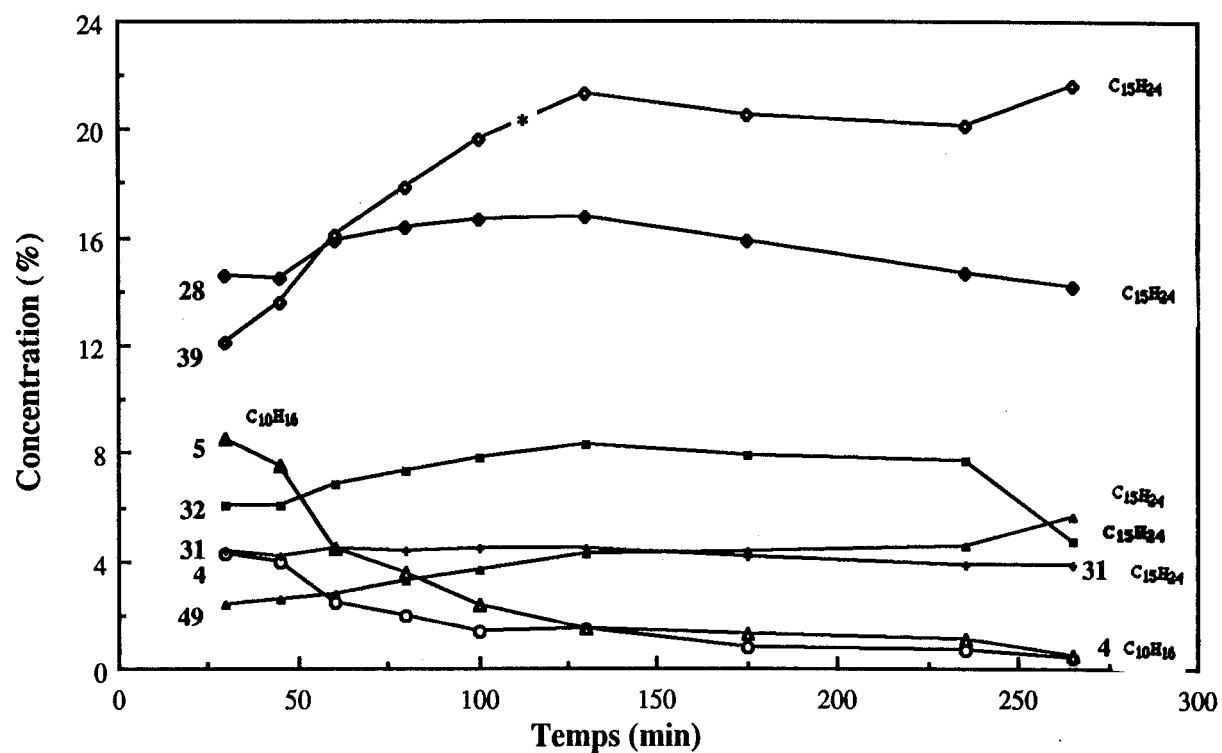


Figure 24

Variation des terpènes hydrogénés majeurs
dans l'huile essentielle du thé du Labrador
en fonction du temps d'extraction.

(* représente la valeur de la concentration mesurée pour l'extrait total)

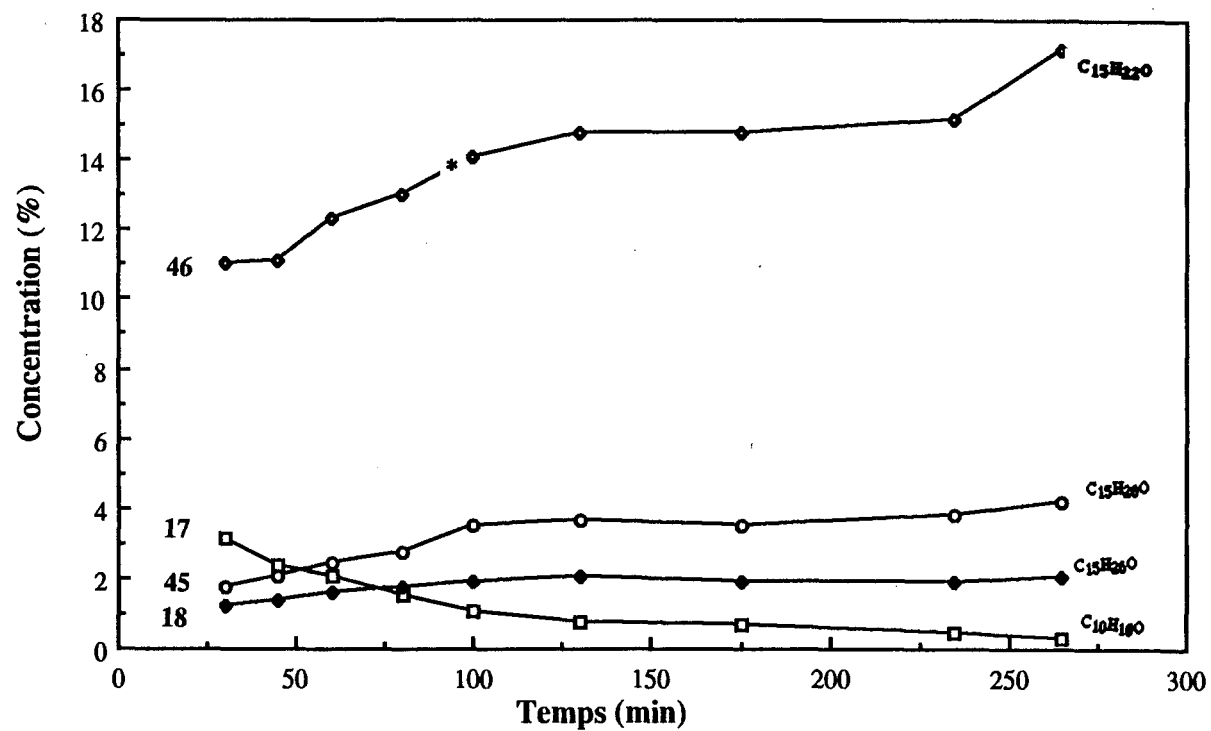


Figure 25

Variation des composés oxygénés majeurs
dans l'huile essentielle du thé du Labrador
en fonction du temps d'extraction.

(* représente la valeur de la concentration mesurée pour l'extrait total)

SECTION IV

Discussion

CHAPITRE 1

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS DES EXTRACTIONS ET ANALYSES DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS .

1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS

En laboratoire les rendements en huile essentielle du thé du Labrador sont bons se situant autour de 2 à 3 mL par extraction de 300 g de plants (tableau 11). Les indices de réfraction sont légèrement variables s'échelonnant de 1,46 à 1,52. Il en est de même pour la densité qui se situe entre 0,8490 et 0,8710 (réf. tableau 11). Quant au pouvoir rotatoire, il semble démontrer une tendance dextrogyre (+2,6° réf. tableau 11). Cette valeur demanderait cependant à être réévaluée étant donné le nombre restreint de nos mesures (en raison des difficultés techniques rencontrées dû au volume restreint...).

La trentaine d'extractions des différentes cueillette de thé du Labrador a démontré une constance dans le tracé de l'huile essentielle. Chaque analyse sur CPGCC a révélé la présence de plus d'une soixantaine de pics. (réf. Annexe II)

Près d'une cinquantaine de composés ont été retenus comme tracé révélateur de la composition chimique de l'huile essentielle. Les composés retenus l'ont été en raison de leur présence dans l'une ou l'autre des analyses chromatographiques à une concentration de plus de 0,5%. Vingt-deux composés sur les quarante-huit cités au tableau 8 (section III) ont été formellement reconnus par leur indice de Kovats et par spectrométrie de masse ce qui représente près de la moitié de la composition de l'huile essentielle du thé du Labrador.

La plupart des huiles essentielles sont constituées d'un mélange d'hydrocarbures (monoterpènes, sesquiterpènes ...), de composés oxygénés (alcools, esters, éthers, aldéhydes, cétones, lactones, phénols, éthers phénoliques...) et parfois de résidus gommeux ("viscid") ou non volatiles (paraffines, cires...) ^{7, 8}. Dans l'huile essentielle du thé du Labrador, nous ne retrouvons en quantités mesurables que des hydrocarbures (monoterpéniques et sesquiterpéniques) et des terpènes oxygénés mais pas de trace visible de composés plus lourds tels que des diterpènes, cires ou acides gras. La description des composés s'est effectuée en regroupant les composés selon leur appartenance à l'une ou l'autre des trois classes citées précédemment. Les données concernant la composition chimique globale de l'huile essentielle du thé du Labrador apparaissent au tableau 8.

1.1.1 Hydrocarbures monoterpéniques :

Les quinze premiers produits retenus (composés #1 à #15) dans le tableau 8 de la section III-1.1 sont des monoterpènes. À l'exception du composé #25 (C₁₀H₁₆) et possiblement certains autres non-identifiés (#23, #27, #30), la quasi totalité des monoterpènes se trouvent ainsi identifier. L' α -pinène et le sabinène sont les terpènes hydrogénés qui ont été retracés à plus de 15%. La plupart de ces composés avaient déjà été identifiés dans les études de Schantz et col. ³⁸ et de Lawrence et col. ¹ (voir tableau 17) à l'exception du sabinène qui n'est nullement mentionné dans leurs rapports mais que nous retrouvons pourtant majoritairement dans tous nos extraits. Ceci nous semble remarquable car ce composé a été retracé également dans l'huile essentielle du *Ledum palustre* L. (une espèce parente du thé du Labrador) par Tattje et Bos ³⁹ dont les résultats sont reproduits aux tableaux 18 et 19. L'étude d'Ueyama et col. ⁴⁰ indique également la présence du sabinène dans l'huile essentielle du *Ledum palustre* L. var. *angustum* .

1.1.2 Hydrocarbures sesquiterpéniques :

Neuf des composés du tableau 8 sont des sesquiterpènes (C₁₅H₂₄) identifiés quant à leur formule chimique par CG-SM. Il est cependant possible que les composés #23, #30, #37 et #43 puissent être des sesquiterpènes. Étant donné leur position sur les chromatogrammes (réf. annexe IX et tableau 8). Nous n'avons pu obtenir leurs spectres de masses lors du passage des extraits sur CG-SM parce que leurs concentrations dans les échantillons injectés sur les appareils étaient insuffisantes.

L' α -humulène, l' α -sélénène, le β -sélénène et le γ -élémente ? (ou germacrène-B?) sont les composés majeurs (concentrations > 9%) de cette série de sesquiterpène. Une incertitude quant à l'identification définitive des sélénènes dans l'huile du thé du Labrador demeure en raison d'une concordance imprécise des spectres de masse de ces deux composés (réf. annexe III pour nos spectres des sélénènes pp.104-105 et à l'annexe X pour les spectres théoriques). Les indices de Kovats correspondent, cependant, relativement bien avec ceux de la littérature ⁴¹.

Une déduction similaire à la précédente a été faite pour les farnésènes où le composé #33 a été supposé être un farnésène en raison de son indice de Kovats sur colonne polaire qui se rapprochait de ceux mentionnés par Ramaswami et col. ⁴¹ [1] et de sa similitude avec les spectres de masses théoriques (réf. annexe X).

L'identification définitive du composé #39 reste douteuse. Le spectre de masse nous a d'abord conduit vers le γ -élémente mais les indices de Kovats selon Ramaswami et col. ⁴¹ ne correspondent nullement avec les nôtres. [2] Lawrence et col. ¹ souligne dans leur étude la présence de germacrène-B et de son instabilité thermique occasionnant des réarrangements en γ -élémente. Kubeczka et col. ⁴² souligne une difficulté des analyses par CG-SM par la similitude des spectres pour des isomères terpéniques. Il apporte justement en exemple le cas du germacrène-B et de son isomère, le γ -élémente. La figure 26 est une reproduction des spectres de masses de ces deux composés et de leur structure chimique. En conséquence, il est très probable que le composé #39 soit du germacrène-B, plutôt que le γ -élémente. Nous n'avons pu, cependant, retracer dans la littérature les indices de Kovats de ce dernier. Pour en confirmer la présence, il nous faudrait analyser l'huile essentielle du thé du Labrador à l'aide d'un "HRGC-FTIR" (High Resolution Gas Chromatograph / Fourier transform Infra-Red) tel que le suggère Kubeczka et col. ⁴² dont nous fournissons à la figure 27 une reproduction des spectres infra-rouge du germacrène-B et du γ -élémente.

[1] Les indices de Kovats selon Ramaswami et al. ⁴¹ sont : (E,Z)- α -farnésène = 1722 ; (Z,E)- α -farnésène = 1727; (E,E)- α -farnésène = 1753. Pour nos farnésènes (?) : Ik #33 = 1735 ; Ik #34 = 1753 .

[2] Les Ik du γ -élémente sont : Selon Ramaswami et al. ⁴¹ IK polaire = 1642 ; IK apolaire = 1425 .
Pour notre composé #39 IK spcwx = 1816 ; IK DB5 = 1552.

L'instabilité thermique relevée par Lawrence et col.¹ ne s'est pas produite lors de nos analyses sur CPGCC. En estimant, dans nos tables de standards, les temps de rétention du γ -élémane selon les Ik de Ramaswami et col.⁴¹ (soit : $Tr_{spcwx} \cong 44,70$ min et $Tr_{DB5} \cong 45,40$ min) nous n'avons pu retracer de quantité appréciable ($< 0,5\%$) de produits dans ces zones probables de passage du γ -élémane sur nos colonnes. Ce qui confirme la stabilité chimique de l'analyse des huiles essentielles par CPGCC comme le précise Garnero et Tabacchi⁴³.

1.1.3 Terpènes oxygénés :

Dix-huit composés oxygénés ont été retracés dans l'huile essentielle du thé du Labrador. De ce nombre quatre sont formellement identifiés par CG-SM et concordance des indices de Kovats soit : l'acétate de bornyle, le terpinène-1 ol-4, le cuminaldéhyde, et la germacrone. Il nous semble remarquable que Lawrence et col.¹ n'ait pas retracer de germacrone dans leurs extraits de thé du Labrador, alors que Schantz et col.³⁸ en retrace. De plus Tattje et Bos³⁹ et Ueyama et col.⁴⁰ en retrouve dans l'huile essentielle du *Ledum palustre* L. (réf. tableaux 18 et 19).

En raison de ces fortes concentrations en germacrone, nous pourrions nous attendre à la présence de β -élémonone qui est un isomère de celle-ci (figure 28). Ognyanov et Ivanov⁴⁴ ont décrit ce phénomène dans l'étude de la structure de certains composés de l'huile essentielle de *Geranium macrorrhizum*. Tattje et Bos³⁹ ont également identifiés la β -élémonone ($C_{15}H_{22}O$) dans l'huile essentielle du *Ledum palustre* L.. Il pourrait s'agir du composé #48 dont la formule est identique. Nous n'avons pas malheureusement retracer le spectre de masse de la β -élémonone qui nous aurait permis de vérifier cette hypothèse.

Suite du texte à la page 81 ...

TABLEAU 17

**Comparaison des diverses études de la composition
de l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius.^[1]**

#	Identification	M +	m/e 100%	[2] AUTEURS		
				1	2	3
1	∞-pinène	136	93	16,0	1,4	1,4
2	∞-thujène	136	93	0,5	-	-
3	camphène	136	93	2,7	1,2	0,8
4	β-pinène	136	93	8,1	6,1	4,7
5	sabinène	136	93	21,0	-	-
6	∞-phellandrène	136	93	0,2	-	-
7	myrcène	136	93	0,4	-	0,1
8	∞-terpinène	136	121	2,2	0,3	<0,1
9	limonène	136	68	4,3	0,8	<0,1
10	β-phellandrène	136	93	2,2	1,2	-
11	β-ocimène (cis)	136	93	0,4	-	-
12	g-terpinène	136	93	4,4	0,7	<0,1
13	β-ocimène (trans)	136	93	0,15	-	-
14	p-cymène	134	119	2,1	-	2,7
15	terpinolène	136	93	0,9	-	<0,1
16	C ₁₀ H ₁₆ O ?	150	53	6,1	-	-
17	acétate de bornyle	154	43	4,4	+I=5,7	2,4
18	lédol ??	222	93	2,3	-	n.d
19	β-caryophyllène	204	69	4,2	2,8	3,9
20	terpinène-1 ol-4	154	71	9,0	-	0,2
21	C ₁₀ H ₁₆ O	152	81	1,1	-	-
22	C ₁₀ H ₁₄ O	150	79	1,0	-	-
23	N.D.			1,3	-	-
24	myrténal ?	150	42	3,5	*14,8	2,4
25	C ₁₀ H ₁₆	136	93	2,0	-	-
26	C ₁₀ H ₁₆ O	152	79	1,5	-	-
27	C ₁₀ H ₁₄	134	55	4,8	-	-
28	∞-humulène	204	93	17,5	+I=8,4	18,6
29	germacrène-D	204	161	2,3	-	0,9
30	N.D.			3,0	-	-

Suite du tableau à la page suivante...

[1] Référence des auteurs: 1= cette étude, 2= Schantz et al.³⁸, 3= Lawrence et al.¹.

[2] n.d. = non détecté; ? = incertitude quant à la présence dans nos échantillons; N.D. = Non déterminé ;
+I = composé cité dans la deuxième colonne + un inconnu; * = + allo-aromadendrène ;

TABLEAU 17 (suite)

Comparaison des diverses études de la composition
de l'huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius.

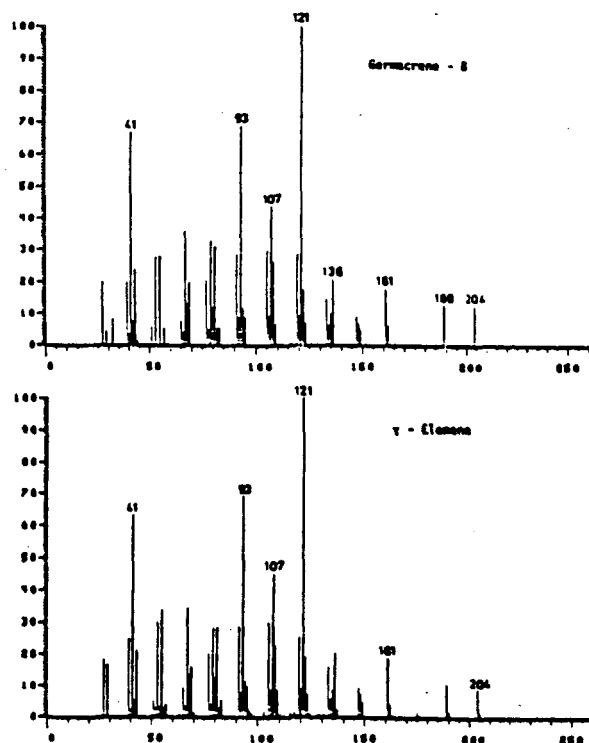
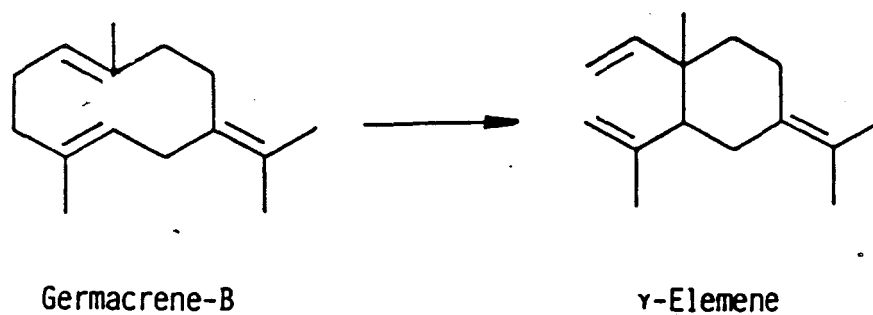
#[3]	Identification	M+	m/e 100%	[1] AUTEURS		
				1	2	3
31	∞-sélinène ?	204	105	9,0	-	0,8
32	β-sélinène ?	204	93	12,6	-	0,8
33	farnésène ??			1,0	-	-
34	∞-farnésène ??	204	93	2,0	-	-
35	C ₁₀ H ₁₆ O	152	84	0,7	-	-
36	cuminaldéhyde	150	133	1,2	-	-
37	N.D.			1,8	-	-
38	C ₁₀ H ₁₆ O	152	55	2,5	-	-
39	γ-élémente? ou germacrène-B? [2]	204	121	18,4	-	1,2
40	C ₁₅ H ₂₀ O	216	108	4,0	-	-
41	C ₁₀ H ₁₈ O	154	79	0,4	-	-
42	C ₁₅ H ₂₄ O	220	109	1,3	-	-
43	N.D.			0,9	-	-
44	C ₁₅ H ₂₄	204	59	2,0	-	-
45	C ₁₅ H ₂₀ O (isofuranogermacrène?)	216	108	3,7	-	-
46	germacrone	218	107	52,6	40,0	-
47	C ₁₅ H ₂₄ O	220	55	1,0	-	-
48	C ₁₅ H ₂₂ O (cétone?)	218	95	3,6	-	-
49	myrténol	152	79	0,9	-	<0,1
100	hexène-1 ol-3 (cis)	100	41	n.d.	-	<0,1
101	β-élémente	204	41	n.d.	-	4,1
102	allo-aromadendrène	204	41	n.d.	*14,8	n.d.
103	trans-pinocarvéol	152	41	?	-	0,7
104	∞-terpinène-1 ol	154	59	?	-	1,0
105	∞-amorphène	204	161	?	-	0,8
106	δ-cadinène	204	161	tr	-	0,2
107	selina-3,7(11)-diène	204	41	?	-	0,2
108	géraniol	154		n.d.	-	0,6
109	germacrène-B	204	121	?#39	-	15,6
110	palustrol	222	41	?	-	n.d.
111	isofuranogermacrène (C ₁₅ H ₂₀ O)	216	108	?	-	11,7

[1] * = allo-aromadendrène + le myrténol;

?#39 = γ-élémente serait du germacrène-B (réf.[2]);

[2] Réf.: Kubeczka *et al.* ⁴² et Lawrence *et al.* ¹.

[3] Les numéros de 100 à 111 représentent des composés qui n'ont pas été identifiés dans nos échantillons.



**Figure 26: Spectre de masse et structure chimique
du germacrène-B (A) et du γ -élémente (B)**
Reproduction tirée de Kubeczka et col. ⁴²

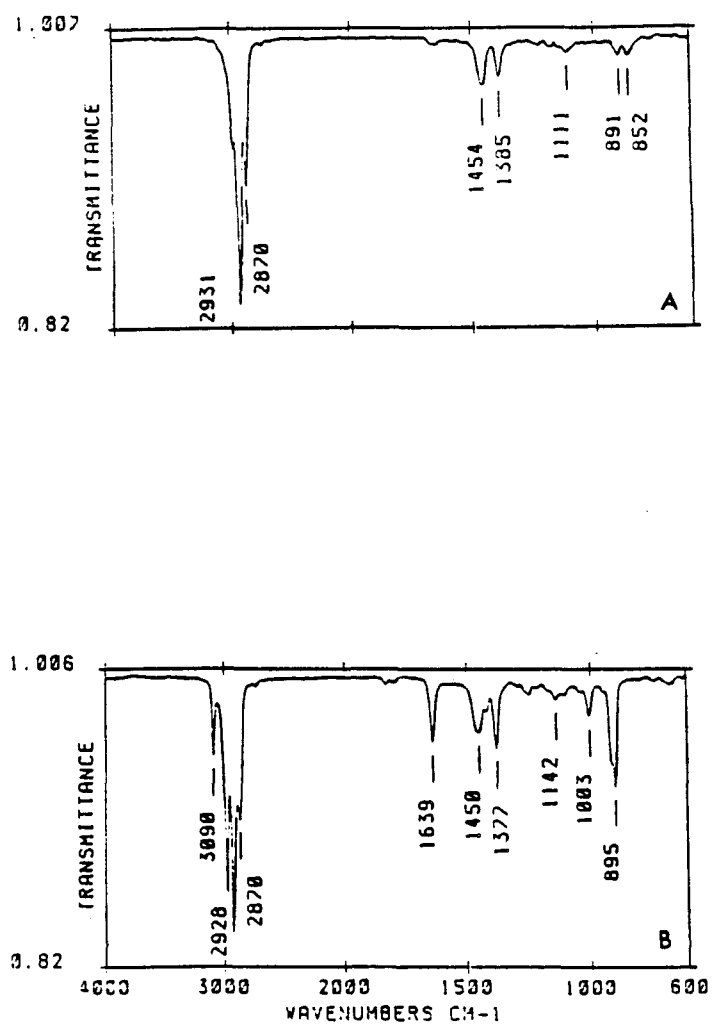


Figure 27: Spectre "HRGC/FTIR" du germacrène-B (A) et du γ -élémente (B)
Reproduction tirée de Kubeczka *et al.*, 42

TABLEAU 18

Reproduction des résultats de Ueyama et col.⁴⁰ pour l'étude
du *Ledum palustre* L. var. *angustum*.

Table I. Volatile Constituents of *Ledum palustre* L. var. *angustum* N. Busch

Peak No.	Compound	%	Evidence			Peak No.	Compound	%	Evidence		
			GC	MS	NMR				GC	MS	NMR
1.	α -Pinene	1.82	+	— ⁽⁹⁾		38.	4-Terpinyl acetate	1.92	—	+	
3.	Camphene	0.86	+	— ⁽⁹⁾		39.	Myrtenal	8.82	—	— ⁽⁹⁾	
4.	β -Pinene	1.44	+	— ⁽⁹⁾		42.	Aromadendrene	0.79	—	— ⁽¹⁰⁾	
5.	Sabinene	6.60	+	— ⁽⁹⁾		43.	β -Farnesene	0.22	—	+	
7.	δ -3-Carene	0.03	+	— ⁽⁹⁾		43'.	Methyl chavicol	0.01	—	—	
8.	Myrcene	0.13	+	— ⁽¹⁰⁾		44.	Citronellyl acetate	0.21	—	—	
9.	α -Phellandrene	0.16	+	— ⁽⁹⁾		46.	Terpineol	0.22	+	+	
10.	α -Terpinene	0.57	+	— ⁽¹⁰⁾		47.	Borneol	0.34	—	— ⁽¹¹⁾	
11.	Limonene	0.81	+	— ⁽¹⁰⁾		48.	γ -Muurolene	0.13	—	+	
12.	β -Phellandrene	0.77	+	— ⁽⁹⁾		48'.	Germacrene-D	0.08	—	— ⁽¹²⁾	
13.	<i>cis</i> - β -Ocimene	0.88	+	— ⁽⁹⁾		49.	Ascaridole	26.84	+	+	— ⁽⁵⁾
14.	<i>trans</i> - β -Ocimene	1.61	+	— ⁽⁹⁾		49'.	Geranyl acetate	4.13	+	— ⁽⁹⁾	
16.	<i>p</i> -Cymene	17.62	+	— ⁽⁵⁾		49''.	Citronellol	3.33	—	— ⁽⁹⁾	
17.	Terpinolene	0.30	+	— ⁽¹⁰⁾		50.	Cumylaldehyde	2.65	—	— ⁽⁹⁾	
22.	Acetic acid	0.13	+	—		51.	Myrtenol	2.55	—	— ⁽⁹⁾	
23.	Dimethyl styrene	0.32	+	—		60.	<i>p</i> -Cresol	0.31	—	—	
24.	Sabinene hydrate	0.10	+	— ⁽⁹⁾		62.	Cumyl alcohol	0.54	—	—	
30.	Isobutyric acid	0.16	+	—		65.	Thymol	0.44	—	+	
33.	Amyl levulinate	0.27	+	—		66.	Carvacrol	0.34	+	+	
35.	Bornyl acetate	1.00	+	— ⁽¹⁰⁾		67.	<i>o</i> -Isopropyl phenol	0.24	+	+	
36.	Terpinen-4-ol	2.98	+	— ⁽¹¹⁾							

* Peak area percentage was determined by Hitachi 633-30 GC (FID Detector), and those relative concentrations were calculated by Hitachi 833 Chromato-Processor.

TABLEAU 19

Reproduction des résultats obtenus de Tattje et Bos ³⁹ dans l'étude
du *Ledum palustre* L.

peak nr.	component	MW	m/e (100 %)	peak nr.	component	MW	m/e (100 %)
1.	cis-hexenol-3	100	41	46.	perilla-aldehyde	150	68
2.	tricyclene	136	93	47.	phellandral	152	41
3.	α -thujene	136	93	48.	p-allylanisol	148	148
4.	α -pinene	136	93	49.	thymol	150	135
5.	isobutylbenzene	134	91	50.	cuminylalcohol	150	135
6.	camphene	136	93	51.	bornylacetate	196	43 and 95
7.	sabinene	136	93	52.	vispirane	192	41 and 93
8.	β -pinene	136	41	53.	carvacrol	150	135
9.	myrcene	136	41	54.	perilla-alcohol	152	41
10.	α -phellandrene	136	93	55.	1,4-p-menthadien-7-ol	152	79
11.	Δ^3 carene	136	93	56.	δ -elemene	204	93
12.	α -terpinene	136	93	57.	geranylacetate	196	69
13.	p-cymene	134	119	58.	β -elemene	204	41
14.	1(7),5,8-o-menthatriene	134	91	59.	α -guriunene	204	41
15.	1,8-cineol	154	43	60.	caryophyllene	204	41
16.	β -phellandrene	136	93	61.	γ -elemene	204	41
17.	limonene	136	68	62.	trans- β -farnesene	204	41
18.	cis- β -ocimene	136	93	63.	humulene	204	93
19.	trans- β -ocimene	136	93	64.	allo-aromadendrene	204	41
20.	γ -terpinene	136	93	65.	iso-furanogermacrene	216	108
21.	cis sabinenhydrate	154	43	66.	α -selinene	204	41
22.	p-cymenene	132	117	67.	Selina-3,7(11)-diene	204	41
23.	α -terpinolene	136	93	68.	elemol	222	59
24.	trans sabinenhydrate	154	43	69.	cadinene	204	91
25.	l-nonanal	142	41	70.	selina-4(14), 7(11)-diene	204	41
26.	trans 2,3-p-menthadien-1-ol	152	43	71.	palustrol	222	41
27.	2,6-dimethyl-7-octene-3-one	150	41	72.	ledol	222	43
28.	sabinol	152	41	73.	spathulenol	220	43
29.	trans-pino-carveol	152	41	74.	β -eudesmol	222	59
30.	pinocarvone	150	55	75.	β -elemenone	218	107
31.	isopinocampone	152	55	76.	germacrone	218	107
32.	borneol	154	95				
33.	myrtenal	150	79				
34.	1-terpineol-4	154	71				
35.	p-cymenol-8	150	43				
36.	α -terpineol	154	59				
37.	methylchavicol	148	148				
38.	myrtenol	152	79				
39.	1-p-menthen-9-al	152	79				
40.	dodecane	170	43				
41.	trans-carveol	152	109				
42.	p-cuminaldehyde	148	105				
43.	4-terpinylacetate	196	43				
44.	cis-carveol	152	41				
45.	carvone	150	82				

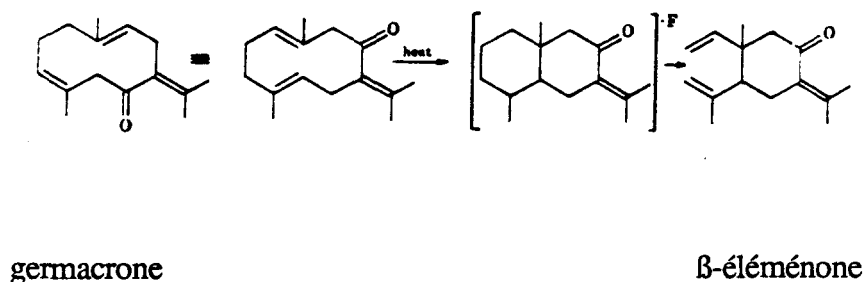


Figure 28: Réaction de transformation de la germacrone en β-élémonone.
Reproduction tirée Ognyanov et Ivanov ⁴⁴.

L'identification de deux terpènes oxygénés demeure incertaine: soit le myrténal ($C_{10}H_{14}O$) et le lédol ($C_{15}H_{26}O$). Le spectre de masse du composé #24 de nos extraits correspond avec celui du myrténal mais les indices de Kovats n'ont pas été retracés dans la littérature à titre de confirmation définitive. Le myrténal a été retracé dans les autres études portant sur le thé du Labrador (réf. tableau 17) , et également dans celles sur le *Ledum palustre* L.. Quant au lédol, il n'a pas été retracé dans le thé du Labrador par Schantz et col. ³⁸ ou Lawrence et col. ¹ mais il est cependant présent dans l'espèce parente *Ledum palustre* L.. Le spectre de masse du composé #18 qui est fournie à l'annexe III, semble très similaire quant aux valeurs de m/z au (+)-lédol^[1] décrit dans l'étude de Pakrashi et col. ⁴⁵ . Les pourcentages d'intensité des pics de m/z n'ont pu être repéré dans la littérature.

[1] Valeurs de m/z du lédol selon Pakrashi *et al.* ⁴⁵ : $M^+ = 222$;
204,189,161,147,133,122,119,107,93,81,69.

Bien que l'ion moléculaire (M^+) ne soit pas présent sur le spectre de masse du composé #18 (lédol?) (réf.annexe III p.100), la concentration de ce dernier étant relativement faible dans l'huile essentielle du thé du Labrador, il est possible que le spectre de masse obtenu par CG-SM soit incomplet ne montrant pas tout comme dans ce cas-ci, l'ion moléculaire ($M^+ = 222$). Ce phénomène a été observé pour d'autres composés dans nos analyses. Un exemple de ce phénomène est démontré à l'aide du trans- β -ocimène et du myrcène à l'annexe VII.

Sur les dix-neuf composés non-déterminés (N.D.) dans le tableau 8, douze sont des composés oxygénés. Ceci a été démontré par l'ion moléculaire des spectres de masse de ces composés qui fournissent un ion moléculaire par spectrométrie supposant la présence d'oxygène. Sept de ces produits sont des monoterpènes oxygénés ($C_{10}H_{16}O$ ou $C_{10}H_{14}O$) dont la nature exacte (alcools?, phénols? ...) n'a pu être précisée pendant cette étude. Quant aux cinq autres, ils sont de la famille des sesquiterpènes comme l'indique leur formule brute : $C_{15}H_{20}O$ (#40 & #45), $C_{15}H_{22}O$ (#48), $C_{15}H_{24}O$ (#42 & #47).

Il serait donc intéressant d'explorer des techniques de séparation telles que le CLHP (chromatographie liquide à haute performance) afin de séparer et d'isoler ces produits en concentration suffisante pour en faire une étude plus poussée par les techniques spectrométriques habituelles soit : des analyses infra-rouge (IR), d'ultra-violet (UV), de spectrométrie de masse (SM) et de résonance magnétique nucléaire (RMN).

1.2 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DIFFÉRENTES PARTIES DU THÉ DU LABRADOR

Le thé du Labrador peut se diviser en cinq parties soit : les tiges, le feuillage, les jeunes pousses, les fleurs et les graines. La plante a donc été sectionnée en ses différentes parties pour en étudier la variabilité. Nous n'avons retracé aucun écrit dans la littérature traitant en particulier de cet aspect pour le *Ledum groenlandicum* Retzius.

Le tableau 12(a) fournit les résultats de nos investigations. On peut y remarquer que les produits majeurs sont très variables d'une partie de la plante à l'autre. Les extraits des deux cueillette à quelques jours d'intervalle (19 et 22 juin 1989) démontrent également une grande variation dans la composition en fonction de la croissance du plant. Il faut se rappeler que cet arbuste est de floraison printanière et que ses jeunes pousses croissent également à la même époque. Il est fort probable que ces faits influencent fortement la qualité de l'huile essentielle. Nous avons d'ailleurs remarqué une diminution des qualités odoriférantes du lédon du Groenland avec l'avancement de la saison. Celles-ci sont très prononcées en juin et plus faible en septembre.

La composition chimique globale de l'huile essentielle en fonction des différentes parties de l'arbuste apparaît à l'annexe IV (p.123). Le tableau 12 présente les composés majeurs. On pourrait expliquer la diminution du limonène (19 juin = 24,15%; 22 juin = 0,93%) dans les fleurs par l'état de maturité de ces dernières. Il faut souligner que le 22 juin 1989 fut une journée très chaude ($\approx 28^{\circ}\text{C}$) précédée d'une vague de chaleur dans la région des cueillette; ce qui a peut-être influencé la vitesse de maturation des fleurs expliquant ainsi la forte variation de la composition chimique de l'huile d'une cueillette à l'autre. Les jeunes pousses montrent une constance dans leur contenu en sabinène mais non dans celui de la germacrone. Il semblerait que la production de ce composé soit lié à leur croissance. Le terpinène-1 ol-4 est le composé majeur retracé dans les tiges. Dans les graines (cueillies le 4 août 1990), un composé non déterminé (#48 = $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$; que l'on pense être possiblement du β -élémnène, voir section IV-1.1.3) est le produit majeur retracé. Il est intéressant de constater que le composé #39 (germacrène-B?) quant à lui soit en plus forte proportion dans les graines alors qu'il est beaucoup plus faible dans toutes les autres parties.

Les figures 14 (a) et (b) nous présente la composition chimique de l'huile essentielle des différentes parties du thé du Labrador selon les familles de composés. Les terpènes hydrogénés apparaissent à la figure 14 (a). On y remarquera la forte proportion en sabinène dans les fleurs cueillies le 22 juin 1989, et celle du limonène dans les fleurs du 19 juin. La figure 14 (b) montre la variation des composés oxygénés dans l'huile essentielle des parties du lédon du Groenland. On y voit bien la forte proportion en germacrone des jeunes pousses du 22 juin et du terpinène-1 ol-4 dans les tiges cueillies à la même date. Cette figure nous montre également mieux l'importance du composé #48 ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$) dans les fleurs du 19 juin.

On peut y noter la faible proportion en germacrone de ces mêmes fleurs ce qui tend à confirmer notre déduction à propos de l'identité du composé # 48 comme étant possiblement de la β -éléménone. Puisque cette dernière, selon les données relevées dans la littérature, serait un produit de la décomposition de la germacrone (réf. figure 28) ^{39, 44}.

L'étude des rendements pour chacune des parties étudiées est intéressante. La figure 15 semble démontrer une hausse des rendements d'une cueillette à l'autre. Il faut cependant se référer au tableau 4 de la section II-2.1.1, où l'on y décrit l'état du matériel avant les entraînements à la vapeur. On y remarquera que les fleurs et les jeunes pousses du 22 juin '89 ont préalablement été broyées au mélangeur avant leur extraction. Il semble que ce traitement fasse doubler les rendements humides. Malgré ce fait, on peut voir à la figure 15 que les rendements sont tout de même plus fort dans les extractions de jeunes pousses. La variation des rendements secs est également reliée à la préparation du matériel avant l'extraction. Si on fait le rapport entre le rendement sec et le rendement humide pour les jeunes pousses à chacune des dates de cueillettes, nous obtenons des valeurs rapprochées (R_s/R_h : pour Jp2 = 4,78; pour Jp1 = 4,89). La proportion relative d'eau dans les parties du thé du Labrador ne semble pas influencée par la croissance de l'arbuste.

1.3 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES DATES DE CUEILLETTE DU THÉ DU LABRADOR

Aucune étude sur la variabilité des huiles essentielles du thé du Labrador n'a été retracé dans nos recherches bibliographiques. Le *Ledum palustre* L. a cependant été étudié par Schantz et col. ³⁸ en 1971 et par Evstratova et col. ⁴⁶ en 1978. Ces derniers ont spécifié qu'il existait dans la littérature des données tendant à montrer des différences dans la composition de l'huile essentielle du romarin des marais ("rosemary marsh") en regard des sites géographiques et des différentes phases de végétation ⁴⁶.

Les résultats de notre étude de l'huile essentielle en fonction de la date de cueillette apparaissent au tableau 13 et aux figures 16 et 17. La moyenne de nos essais mensuels (tableau 13 et/ou annexe V) démontre une variation certaine dans la composition chimique de l'huile selon la période de végétation. En début juin, on dénote une très forte concentration en germacrone, soit plus de 60% de l'huile, alors qu'en octobre celle-ci se retrouve à moins de 1%. Il faut noter que les bourgeons floraux et ceux des jeunes pousses n'étaient pas encore ouverts au moment de la cueillette de juin. Le sabinène est le produit majeur que l'on retrace ensuite pendant tout l'été à des concentrations décroissantes à mesure que la saison avance.

La figure 16 présente en histogramme la variation de la composition chimique par famille de composés. Le graphique des terpènes hydrogénés met en évidence l'importance du sabinène dans les échantillons d'huile pendant toute la période de végétation, à l'exception du mois de juin dont les hydrocarbures sont, en général, peu concentrés. On y remarquera également la forte proportion d' α -pinène en juillet par rapport aux autres mois. Le composé #39 (germacrène-B ?? ou γ -élémane) se trouve en proportion plus importante en août et en septembre à la période même où les graines sont à maturité en concordance semble-t-il avec ce que nous avons constaté à ce sujet précédemment. Le composé #39 est également en proportion équivalente à la saison des graines pour le mois de juin. Nous croyons qu'il pourrait être associé aux bourgeons terminaux qui étaient abondants à cette époque.

La variation des composés oxygénés (figure 16) démontre bien l'importance de la germacrone en juin par rapport à sa faible proportion pour les autres mois. L'histogramme des composés oxygénés nous permet de déceler l'importance du terpinène-1 ol-4 en juillet de même que dans les mois qui suivent. On y remarquera également l'accroissement relativement graduel du composé #27 au cours de la saison de végétation.

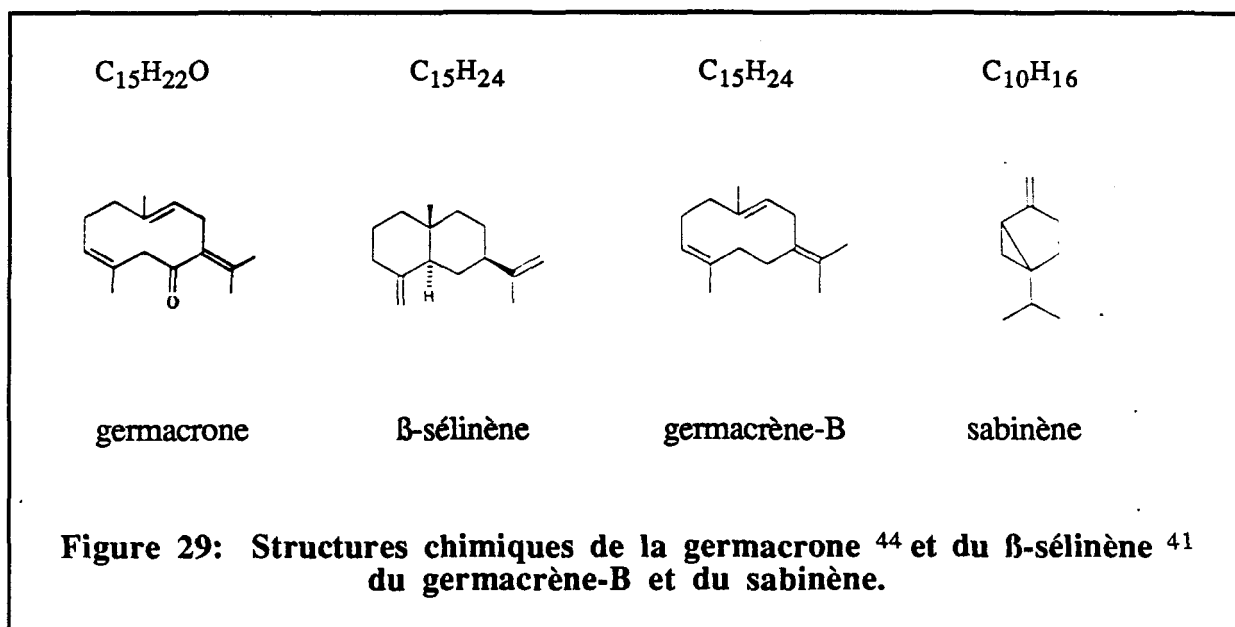
La variation des rendements (figure 17) dénote un accroissement notable en juillet (du double par rapport à juin). On ne peut expliquer clairement cette augmentation. Il peut s'agir aussi bien du maximum réel de rendement en huile pour cette variété que d'un hasard expérimental. Il aurait été avantageux d'augmenter la fréquence des cueillettes et des extractions subséquentes pour améliorer la précision de nos résultats quant aux rendements.

1.4 COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU THÉ DU LABRADOR EN FONCTION DE LA TECHNIQUE D'EXTRACTION

Comme il a été déjà mentionné à la section II-1.1, il existe au moins trois méthodes d'extraction utilisée industriellement. Dans un premier temps, nous avons comme intention de comparer l'hydrodiffusion et l'hydrodistillation. Comme des extractions de masse ont par la suite été effectuées à Girardville, nous avons donc pu comparer par le fait même l'entraînement à la vapeur sous pression à l'hydrodiffusion. Ces comparaisons en tandem ont été nécessaire parce que les plants de thé du Labrador qui ont été extraits ne provenaient malheureusement pas tous du même site de cueillette.

Nous pouvons constaté à l'aide du tableau 14 que l'hydrodiffusion versus l'hydrodiffusion à la vapeur sous pression semble fournir une huile de qualité similaire. Le composé # 39 (γ -élémane ou germacrène-B) est le produit majeur dans les deux cas bien que légèrement plus important dans le cas de l'hydrodiffusion simple. Quant aux composés oxygénés, nous pouvons constater que la germacrone varie considérablement d'une technique à l'autre. Nous ne pouvons retracer la présence de façon prononcée d'un composé oxygéné qui révélerait ainsi la formation possible, lors de l'hydrodiffusion simple, de la β -élémonone telle que nous l'avons déjà mentionné au paragraphe 1.1.3 de la présente section. Seul le β -sélénène démontre un accroissement notable. La figure 29 fournit les structure du β -sélénène et de la germacrone. On y constatera une certaine similitude qui nous a laissés perplexe quant au lien possible entre ces deux composés.

L'hydrodistillation versus l'hydrodiffusion simple démontre une certaine similitude pour les extractions effectuées en juillet mais non pour celles d'août. On peut constater au tableau 14 et à la figure 18(a), que le sabinène est toujours majeur bien que plus faible dans l'hydrodistillation par rapport à l'hydrodiffusion. Le terpinène-1 ol-4 est, à l'inverse, en plus grande quantité dans l'huile obtenue par hydrodistillation. Serait-il possible que ce composé soit un artefact ou produit d'hydrolyse? Guenther ⁷, dans sa comparaison descriptive des trois méthodes, souligne la possibilité d'hydrolyse de certains des composés des huiles essentielles lors de l'hydrodistillation (Réf. ⁷ page 121-122).



L'hydrodiffusion simple semble plus efficace en terme de rendement en huile (figure 19) par rapport à l'hydrodistillation. Le rendement est remarquablement bas pour l'hydrodiffusion à la vapeur sous pression. Il semblerait que le temps d'extraction ait été trop court. Nous traitons ce dernier fait plus en profondeur dans le prochain paragraphe (1.5).

En complément de cette analyse de l'huile essentielle en fonction des techniques d'extraction, nous voudrions mentionner les résultats d'un essai qui a soulevé notre intérêt. Une extraction au pentane des eaux résiduelles d'une hydrodiffusion a été réalisée afin de vérifier la présence d'huile essentielle. Les résultats, comparés à ceux de l'huile distillée, sont fournis à l'annexe VIII (p.139). On y remarquera la présence en plus grande quantité de terpènes oxygénés et un rendement tout de même important (0,27%). Cet essai semble donc démontrer la présence de produits d'hydrolyse et ce, même dans les eaux résiduelles de l'hydrodiffusion, tout comme nous le mentionnions précédemment. Guenther ⁷ mentionne également la perte de certains composés hydrolysés qui sont solubilisés dans les eaux résiduelles.

1.5 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE

DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS EN FONCTION DU TEMPS D'EXTRACTION

Comme il l'a été déjà précisé dans la section traitant des méthodes, cette analyse en fonction du temps a été réalisée à l'usine-pilote de Girardville avec des plants cueillis dans ce secteur.

Dans cette partie de notre recherche, ce sont les caractéristiques physiques et surtout celle du rendement qui sont intéressantes. Les données expérimentales du volume cumulé en fonction du temps d'extraction (tableau 16), lorsqu'elles sont portées en graphique (figure 20), révèlent une relation linéaire. Habituellement le rendement de l'huile en fonction du temps d'extraction donne un graphique démontrant un maximum dans l'extraction de l'huile essentielle. Il faut donc en conclure que nous n'avons pas extrait le maximum d'huile lors de notre essai. Ceci expliquerait les très faibles rendements mesurés qui sont inférieurs à 0,001% (tableau 16). Avec une masse de 37,65 kg et des rendements équivalents à ceux que nous obtenions dans les laboratoires de "LASEVE" de l'UQAC (rendements variant entre 0,16% et 0,61% ; réf. tableau 11), les masses d'huile attendues auraient dû se situer entre 60 g et 230 g pour des volumes, calculés à partir de la densité de l'échantillon global (total du tableau 16), variant entre 70 mL à 230 mL. Ainsi l'extraction maximum se situerait non pas à moins de 4H:30 mais à plus de 5H:30 et à moins de 20H:30 selon nos estimations précédentes des volumes et la droite de régression apparaissant à la figure 20. Il est donc certain que nous n'avons pas extrait toute l'huile essentielle des plants de thé du Labrador introduit dans l'alambic de Girardville.

On ne peut conclure quoi que ce soit quant à la variation des rendements de chaque fraction prélevée (figure 21) étant donné justement que l'extraction fut incomplète telle que nous l'avons observée dans le paragraphe précédent. En ce qui concerne l'indice de réfraction (figure 22), on remarquera une variation croissante avec un point d'inflexion après 110 minutes d'extraction qui semble ramener l'indice de réfraction à une certaine valeur constante.

Il s'agit encore ici d'une estimation qui aurait avantage à être précisée par une extension du temps d'extraction. Le graphique de la figure 23 démontre une augmentation constante de la

densité à laquelle on peut s'attendre étant donné que les produits légers distillent généralement les premiers suivis des composés plus lourds.

Les variations observées quant à la composition chimique dans cette extraction sont en concordance avec la variation graduelle de la densité telle que spécifié précédemment. On remarquera à la figure 24 que les hydrocarbures légers (les composés #4 et #5 sont des $C_{10}H_{16}$) ont leur plus forte proportion en début d'extraction. À l'inverse, les sesquiterpènes (les composés #28,#31,#32,#39 et #49 du tableau 15) voient leurs concentrations augmenter avec le temps d'extraction. Quant aux composés oxygénés, ils se comportent d'une façon similaire. Les composés #18,#45 et #46 qui sont plus lourds ($C_{15}H_{22}O$) montrent également une augmentation avec l'avancement de l'extraction alors que le composé #17 ($C_{10}H_{18}O$) voit sa concentration diminuer avec le temps.

CONCLUSION

Les objectifs scientifiques de cette recherche étaient d'évaluer la productivité du *Ledum groenlandicum* Retzius (thé du Labrador ou lédon du Groenland) en terme d'huile essentielle et de procéder à l'identification des constituants de cette huile essentielle.

La composition de l'huile essentielle du thé du Labrador dépend de plusieurs paramètres. Parmi ces facteurs, la composition est fonction en particulier :

- de la partie de la plante soumise à l'entraînement à la vapeur;
- de la date de cueillette de l'arbuste;
- et probablement du site de cueillette;...

La concentration de la germacrone en particulier semble associée à la formation des jeunes pousses pendant la période de floraison, le limonène aux fleurs et le composé #39 (germacrène-B?) à la croissance des graines (en été) ou des bourgeons terminaux (au début du printemps).

La composition chimique de l'huile essentielle dépend assez peu de la méthodologie d'extraction (hydrodistillation *versus* hydrodiffusion; hydrodiffusion *versus* entraînement à la vapeur sous pression). Certains phénomènes d'isomérisation semblerait tout de même se produire.

La composition évolue lentement au cours de la distillation, les produits les plus lourds devenant prépondérants en fin d'extraction. Le temps requis pour l'hydrodiffusion à la vapeur sous pression semble relativement long se situant entre 5 à 20 heures.

L'analyse chimique de l'huile essentielle du thé du Labrador a montré que ses produits majeurs sont les terpènes et sesquiterpènes hydrogénés. Le sabinène, les α - et les β -pinènes, le α -humulène, les α - et β -sélinènes, le germacrène-B? (#39) et la germacrone sont les produits majeurs. La présence (bien que non confirmée avec certitude) du germacrène-B est intéressante en raison, selon Lawrence et col. ¹, de sa rareté dans la nature et de ses liens de parenté avec le γ -élémane.

Dans l'éventualité d'une poursuite de l'étude des huiles essentielles du *Ledum groenlandicum* Retzius, il serait bien d'explorer :

- la variation de la composition de l'huile en fonction de la période de végétation mais à des intervalles de cueillettes plus rapprochés surtout pour les mois de juin et juillet. Les extractions et analyses devraient s'effectuer tant sur les différentes parties que sur la plante entière pour une même cueillette. Ceci permettrait de préciser les liens entre les composés majeurs et les parties de la plante en fonction de la période de végétation.

- la composition chimique de l'huile essentielle du lédon du Groenland en tentant de préciser la présence ou non des α - et β -sélinènes, du germacrène-B et de l'isofuranogermacrène (ce dernier a été retracé à forte concentration par Lawrence et col. ¹). La précision de la structure de certains monoterpènes et sesquiterpènes oxygénés pourraient compléter cette recherche. Pour cette partie d'élucidation des structures, nous suggérons l'usage de la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) qui permet de séparer les composés d'un mélange. Les références ³¹ à ³⁷ décrivent l'application de cette technique aux huiles essentielles. D'autres techniques de caractérisation des composés ^[1] peuvent être également envisagées.

- la variation de la composition et des rendements en huile essentielle du *Ledum groenlandicum* Retzius en fonction du temps d'extraction sur une période plus longue dépassant 5 heures.

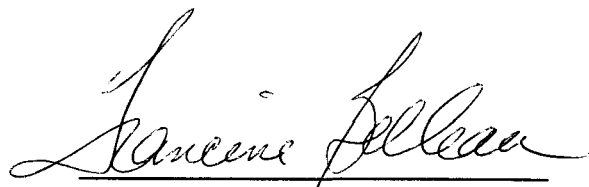
- les propriétés pharmacologiques de l'huile essentielle du thé du Labrador par la présence d'alcools sesquiterpéniques, de diterpènes ou de triterpènes... Kabanov et Evstratova ⁴⁷ ont mentionné, dans leur article, les qualités thérapeutiques du *Ledum palustre* L. en relation avec son contenu en composés terpéniques. Hooper et Chandler ⁴⁸ font mention quant à eux, de la présence de triterpènes (et de phytostérols) dans le *Ledum groenlandicum* Retzius. Comme l'usage populaire du thé du Labrador à titre de plante médicinale ^{5,6} est reconnu, il serait intéressant d'explorer cet aspect de l'huile et de même que le contenu possible en alcaloïdes (ou de tout autre type de drogues) de la plante dans son entier.

[1] Certaines de ces techniques sont décrites dans les références ²⁸ à ³⁰.

— la composition de l'huile essentielle du lédon du Groenland selon de nouvelles techniques d'extraction telles que des extractions avec des solvants organiques tel quel ou au four à micro-ondes, les techniques d'espaces de têtes ("head space" : étude des composés volatiles de tête).

Les objectifs personnels quant à la poursuite de cette recherche ont certainement été dépassés. Premièrement, elle m'a mené à la finalisation de ma Maîtrise en Ressources Renouvelables. Elle a également été l'occasion d'une mise à jour de mes connaissances par l'acquisition et l'approfondissement de certaines techniques en chimie. Finalement, il y a tout ce qui ne se mesure pas : l'expérience et cette confiance en soi et ses capacités professionnelles, que l'on acquiert par les contacts professionnels avec collègues et professeurs. Et tout ça, finalement stimule encore et toujours le désir d'apprendre ...

et ainsi la passion de vivre.



Francine Belleau, novembre 1990.

ANNEXES

ANNEXE I

RÉSUMÉ DE LA TECHNIQUE DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE.

SPECTROMÉTRIE DE MASSE.

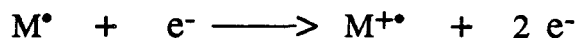
Le spectromètre de masse est un appareil qui sert à établir la masse moléculaire et la structure des composés. L'identification du composé se fait en analysant les ions formés à partir de la substance.

À l'intérieur du spectromètre a lieu la volatilisation du produit, la formation des ions en phase gazeuse, ainsi que leur séparation selon le rapport M sur la charge Z ⁴⁹. Le tracé obtenu du système de détection-intégration, fournit des pics dont le pourcentage est relatif au pic le plus intense (Figure 12 et 13 & Annexe III).

Un spectromètre de masse dont la représentation schématique apparaît à la figure 30 du texte ⁴⁹, est constitué des composantes suivantes :

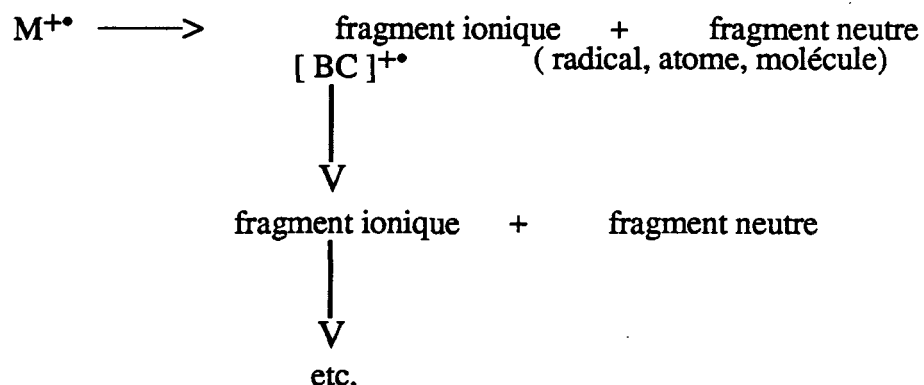
- 1) Une source d'ions où a lieu la formation des ions à partir d'un échantillon;
- 2) Un analyseur qui sépare les ions suivant le rapport M/Z ;
- 3) Un détecteur qui donne l'intensité du faisceau ionique correspondant à chaque espèce. Le spectre de masse ainsi obtenu peut être visualisé sous forme de spectrogramme ou stocké dans la mémoire d'un ordinateur, pour être traité à l'aide d'une recherche informatique dans des banques de spectres de composés connus.
- 4) Une électronique pour alimenter les éléments décrits ci-haut;
- 5) Plusieurs système de pompage.

Le processus d'ionisation a pour résultat la formation de l'ion moléculaire $M^{+\bullet}$ selon la relation :



Au cours de l'ionisation une certaine quantité d'énergie interne est communiquée à l'atome où à la molécule. Cette énergie est variable et détermine, selon sa valeur, une ou plusieurs réactions de fragmentation.

Les réactions les plus probables sont celles qui ont une faible énergie d'activation et qui conduisent à la formation d'espèces relativement stables :



Les réactions successives de fragmentation conduisent, en général, à des ions fragments du type radicalaire. Il est à noter qu'au cours d'une fragmentation la charge se localise sur le fragment possédant le potentiel d'ionisation le plus faible. Des réactions de réarrangement peuvent se produire rendant les ions en fragment stable ¹⁹.

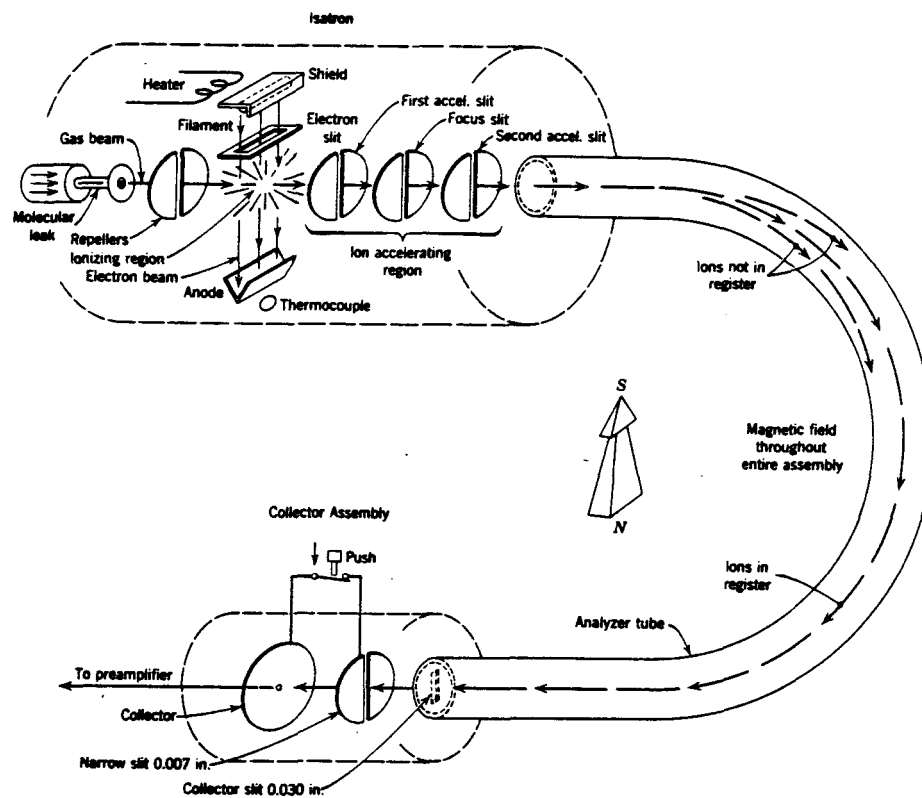


Figure 30 : Diagramme schématique d'un spectromètre de masse CEC model 21-103 ⁴⁹

ANNEXE II

EXEMPLES DE RAPPORT D'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Huile essentielle de *Ledum groenlandicum* Retzius — Cueillette : 6 septembre 1989
(obtenue par hydrodistillation)

Nom de l'espèce végétale: <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius; thé du Labrador	Rendement à sec	0.75 %	Caractéristiques physiques → Indice de réfraction : 0 Coloration : 0 Masse volumique : 0 Pouvoir rotatoire : 0
	Rendement humide	0.43 %	
	Mises à jour →		
	90/7/11	0 0	
No. Echantillon—La Sève LG89/09/06PE1A Origine géographique: Lac Simoncouche, Saguenay Québec (Canada).	Chromatographie →		Remarques → L'huile essentielle est dissoute dans l'hexane selon la procédure habituelle. L'huile brute n'est pas disponible. Standard interne de tétradécane. SPECTRE DE MASSE D'OTTAWA
	DBS	Spcwx	
	Dilution : []exp./2	[]exp./4	
	Analyses: 89/09/27	89/09/27	
Analyste : Francine Beilleu			

Identification* Spcwx	TR	IK	% spcwx	% DBS	IK	TR	Identification* DB-5
tricyclène	7.31	1011	0.218	0.114	856	7.51	éthyl benzène
--pinène	7.50	1017	2.181	0.121	921	10.74	tricyclène
--thujène	7.75	1024	0.412	0.370	929	11.13	--thujène
camphène	9.19	1063	1.704	1.899	934	11.44	--pinène
β-pinène	11.06	1105	2.899	1.524	948	12.23	camphène
sabinène	11.89	1121	17.843	15.982	974	13.85	sabinène
--phellandrène	14.26	1163	0.185	2.319	975	13.95	β-pinène
myrcène	14.47	1166	0.309	0.272	992	15.17	myrcène
--terpinène	15.09	1175	1.646	0.346	1002	15.83	--phellandrène
limonène	16.23	1192	0.687	1.484	1015	16.66	--terpinène
β-phellandrène	16.72	1199	0.541	1.312	1023	17.16	p-cymène
cinéole-1,8 ?	17.31	1210	0.160	1.111	1028	17.45	limonène + β-phellandrène
β-ocimène (cis)	18.75	1238	0.256	0.275	1042	18.36	β-ocimène (cis)
g-terpinène	19.12	1245	3.264	0.119	1052	19.05	β-ocimène (trans)
β-ocimène (trans)	19.78	1257	0.094	2.952	1060	19.60	g-terpinène
p-cymène	20.72	1273	1.199	0.611	1087	21.66	terpinolène
terpinolène	21.44	1285	0.606	2.789	1114	23.66	C10H16
N.D.	32.82	1456	0.633	1.200	1117	23.86	C10H180
g-gurjunène ??	33.46	1467	0.131	0.726	1123	24.25	N.D.
N.D.	35.91	1507	0.513	0.497	1133	24.91	N.D.
C10H160	39.66	1563	2.348	2.679	1135	25.02	C10H160
acétate de bornyle	40.53	1576	3.368	2.553	1153	26.36	C10H140
ledol???	41.18	1585	0.211	2.286	1158	26.71	C10H160
β-caryophyllène	41.30	1586	0.595	7.747	1174	27.90	terpinéol-4
terpinéol-4	42.06	1597	7.611	1.599	1180	28.36	myrténol-(+)?
myrténol-(+)? + 2 inconnus	43.42	1621	7.442	1.485	1184	28.69	N.D.
multi pics	43.70	1626	3.532	0.459	1187	28.90	myrténol ?
C10H160	45.11	1652	2.650	3.541	1190	29.12	myrténol(-)
--humulène	45.72	1663	2.459	1.590	1192	29.27	C10H160
N.D.	46.27	1673	0.626	0.886	1195	29.59	N.D.
N.D.	47.86	1700	0.500	0.472	1214	30.88	N.D.
germacrène-D	48.15	1705	0.471	0.744	1223	31.42	N.D.
N.D.	48.45	1710	0.448	1.484	1225	31.55	C10H160
--sélénène ??	48.68	1714	6.441	1.576	1235	32.24	--farnésène ??
β-sélénène ??	49.03	1720	1.978	0.306	1240	32.59	N.D.
farnésène ??	49.98	1735	0.555	3.314	1283	35.72	acétate de bornyle
N.D.	50.80	1748	0.653	0.373	1287	35.97	anéthole(trans)
--farnésène ??	51.08	1753	0.759	0.874	1326	38.61	N.D.
C10H160	51.21	1755	0.504	0.288	1390	42.97	ledol ??
--farnésène ??	52.75	1779	1.255	0.507	1414	44.59	β-caryophyllène
N.D.	53.22	1786	0.822	2.242	1450	46.78	--humulène
myrténol(-)	53.57	1791	1.440	0.171	1471	48.16	N.D.
C10H160	53.88	1796	0.704	0.449	1477	48.58	germacrène-D
g-élémente ou germacrène-B	54.95	1816	3.355	5.807	1482	48.87	--sélénène ??
N.D.	55.80	1833	0.204	1.930	1490	49.46	β-sélénène ??
N.D.	56.61	1849	0.204	0.671	1493	49.66	C15H200
C15H200	57.54	1867	0.346	0.443	1499	50.07	--farnésène ??
C10H180	58.65	1888	1.419	3.169	1552	53.21	g-élémente ou germacrène-B
N.D.	64.74	1998	0.163	0.742	1601	56.26	C15H24
C15H240?	66.25	2029	0.239	0.108	1607	56.58	N.D.
N.D.	67.35	2052	0.942	0.455	1675	60.43	N.D.
N.D.	69.69	2100	0.272	0.289	1677	60.56	N.D.
C15H24	70.53	2117	0.462	0.846	1686	61.11	C15H200
germacrone	75.57	2217	0.942	0.665	1689	61.28	germacrone
C15H240?	78.58	2284	0.900	0.293	1715	62.72	N.D.
N.D.	82.29	2364	0.125	1.173	1718	62.88	C15H240?
N.D.	82.61	2370	0.573	0.765	1754	64.85	C15H240?
C15H220 (cétone ?)	88.38	2492	4.916	5.102	1781	66.36	C15H220 (cétone ?)
N.D.	91.85	2563	0.145	0.000			
			0.000	0.000			
Somme			98.061	96.106	Somme		

Huile essentielle de *Ledum groenlandicum* Retzius — Cueillette : 3 juillet 1989
(obtenue par hydrodiffusion)

Nom de l'espèce végétale: <i>Ledum groenlandicum</i> Retzius;thé du Labrador	Rendement à sec *DIV/01 %		Caractéristiques physiques —————> Indice de réfraction : 0 Coloration : 0 Masse volumique : 0 Pouvoir rotatoire : 0
	Rendement humide 0.29 %		
	Mises à jour —————>		
	90/7/16	90/08/27	
	0	0	
No. Echantillon-"La Sève" LG89/07/03PE28 Origine géographique: Lac Simoncouche,Saguenay Québec (Canada).	Chromatographie —————>		Remarques —————> L'huile essentielle est dissoute dans l'hexane selon la procédure habituelle . L'huile brute n'est pas disponible. Standard interne de tétradécane. 0
	DBS	SpCWX	
	Dilution : [lexp.] [lexp.]		
	Analyses: 89/7/5 89/7/5		
	Analyste : Francine Belleau		

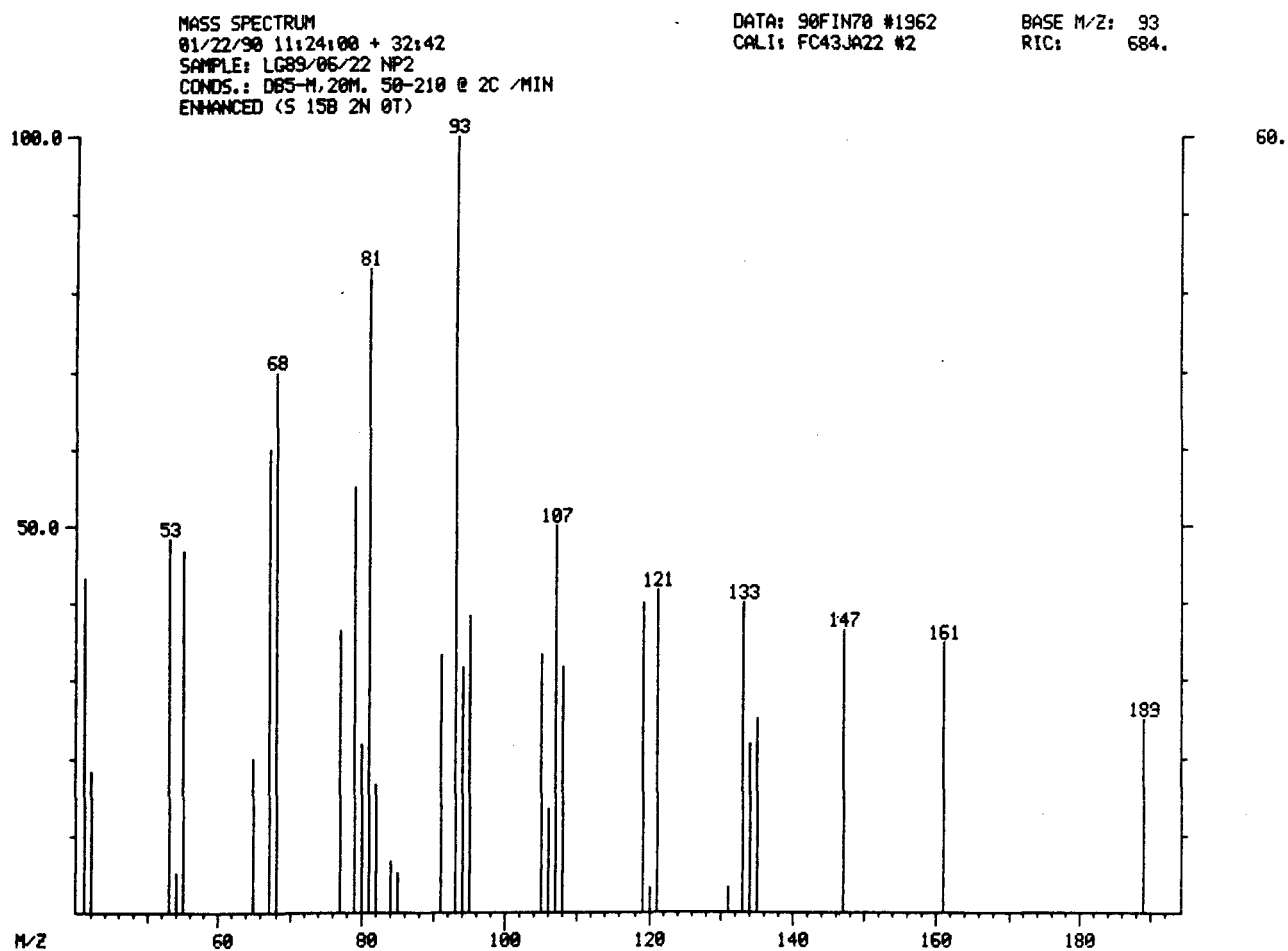
Identification*SPCWX	TR	IK	% SPCWX	% DBS	IK	TR	Identification*DB-S
Tricyclène	7.31	1010	0.001	0.144	922	10.87	Tricyclène
α-pinène	7.65	1020	17.064	0.436	930	11.27	α-thujène
α-thujène	7.85	1026	0.399	15.729	936	11.60	α-pinène
camphène	9.29	1064	1.568	1.470	949	12.38	camphène
β-pinène	11.18	1106	7.627	30.393	976	14.06	sabinène
sabinène	12.07	1124	30.948	7.042	977	14.14	β-pinène
α-phellandrène	14.36	1163	0.068	0.257	993	15.33	myrcène
myrcène	14.55	1166	0.258	0.141	1003	15.99	α-phellandrène
α-terpinène	15.19	1176	0.597	0.625	1017	16.83	α-terpinène
limonène	16.36	1193	10.778	0.311	1025	17.34	p-cymène
β-phellandrène	16.81	1199	1.064	12.264	1029	17.62	limonène + β-phellandrène
cinéole-1,8 ?	17.40	1210	0.047	0.144	1043	18.53	β-ocimène (cis)
β-ocimène (cis)	18.82	1238	0.137	0.107	1053	19.22	β-ocimène (trans)
g-terpinène	19.20	1245	1.247	1.257	1061	19.78	g-terpinène
β-ocimène (trans)	19.87	1257	0.091	0.304	1087	21.84	terpinolène
p-cymène	20.81	1273	0.242	0.302	1115	23.86	C10H16
terpinolène	21.52	1285	0.284	0.439	1119	24.11	C10H18O
N.D.	32.83	1455	0.320	0.091	1124	24.44	N.D.
g-gerjunène ??	33.54	1467	0.064	0.172	1134	25.11	N.D.
N.D.	36.02	1507	0.031	1.293	1135	25.21	N.D.
C10H16O	39.76	1563	1.117	0.351	1155	26.57	C10H16O
acétate de bornyle	40.58	1575	2.190	0.001	1156	26.71	C10H14O
ledol???	41.23	1584	0.166	1.050	1159	26.91	C10H16O
β-caryophyllène	41.30	1585	0.001	1.976	1175	28.10	terpinol-4
terpinol-4	42.14	1597	1.980	0.396	1181	28.56	myrténol-(+) ?
myrténol-(+) ? + 2 inconnus	43.55	1622	1.698	0.386	1185	28.91	N.D.
multi pics	43.79	1626	0.794	0.115	1188	29.10	myrténol ?
C10H16O	45.17	1651	1.515	0.872	1190	29.32	myrténol(-)
α-humulène	45.76	1662	0.024	0.259	1192	29.48	C10H16O
N.D.	46.34	1672	0.254	0.271	1196	29.81	N.D.
N.D.	47.94	1700	0.217	0.001	1204	30.36	N.D.
germacrène-D	48.20	1704	0.241	0.427	1225	31.76	N.D.
N.D.	48.48	1709	0.170	0.089	1228	31.93	C10H16O
α-sélinène ??	48.75	1713	5.358	0.145	1236	32.45	α-farnésène ??
β-sélinène ??	49.09	1719	1.964	0.143	1241	32.80	N.D.
farnésène ??	49.97	1733	0.145	2.198	1284	35.93	acétate de bornyle
N.D.	50.80	1747	0.001	0.068	1287	36.19	anéthole(trans)
α-farnésène ??	51.07	1751	1.315	0.079	1326	38.83	N.D.
C10H16O	51.26	1754	0.787	0.145	1390	43.19	ledol ??
α-farnésène ??	52.75	1777	0.001	0.001	1415	44.81	β-caryophyllène
N.D.	53.27	1785	0.178	0.085	1448	46.85	α-humulène
myrténol(-)	53.62	1791	0.418	0.327	1472	48.40	N.D.
C10H16O	53.92	1795	0.155	0.281	1478	48.81	germacrène-D
g-élémente ou germacrène-B	55.00	1815	0.198	6.309	1483	49.12	α-sélinène ??
N.D.	55.88	1833	0.091	0.264	1488	49.45	β-sélinène ??
N.D.	56.64	1848	0.029	2.847	1491	49.70	C15H20O
C15H20O	57.54	1865	0.025	0.811	1500	50.30	α-farnésène ??
C10H18O	58.70	1887	0.412	1.213	1522	51.57	δ-cadinène
N.D.	64.80	1997	0.405	0.203	1554	53.44	g-élémente ou germacrène-B
C15H24O?	66.25	2027	0.001	0.120	1603	56.47	C15H24
N.D.	67.35	2050	0.173	0.501	1606	56.62	N.D.
N.D.	69.76	2099	0.046	0.001	1673	60.43	N.D.
C15H24	70.56	2115	0.144	0.055	1677	60.66	N.D.
germacrone	75.64	2216	0.263	0.001	1689	61.35	C15H20O
C15H24O?	78.66	2283	0.340	0.133	1692	61.53	germacrone
N.D.	82.29	2361	0.001	0.001	1717	62.95	N.D.
N.D.	82.63	2368	0.073	0.546	1720	63.11	C15H24O?
C15H22O (cétone ?)	88.54	2492	1.199	0.001	1746	64.54	C15H24O?
N.D.	91.85	2559	0.001	1.648	1784	66.62	C15H22O (cétone ?)
Somme			96.926	97.098	Somme		

ANNEXE III

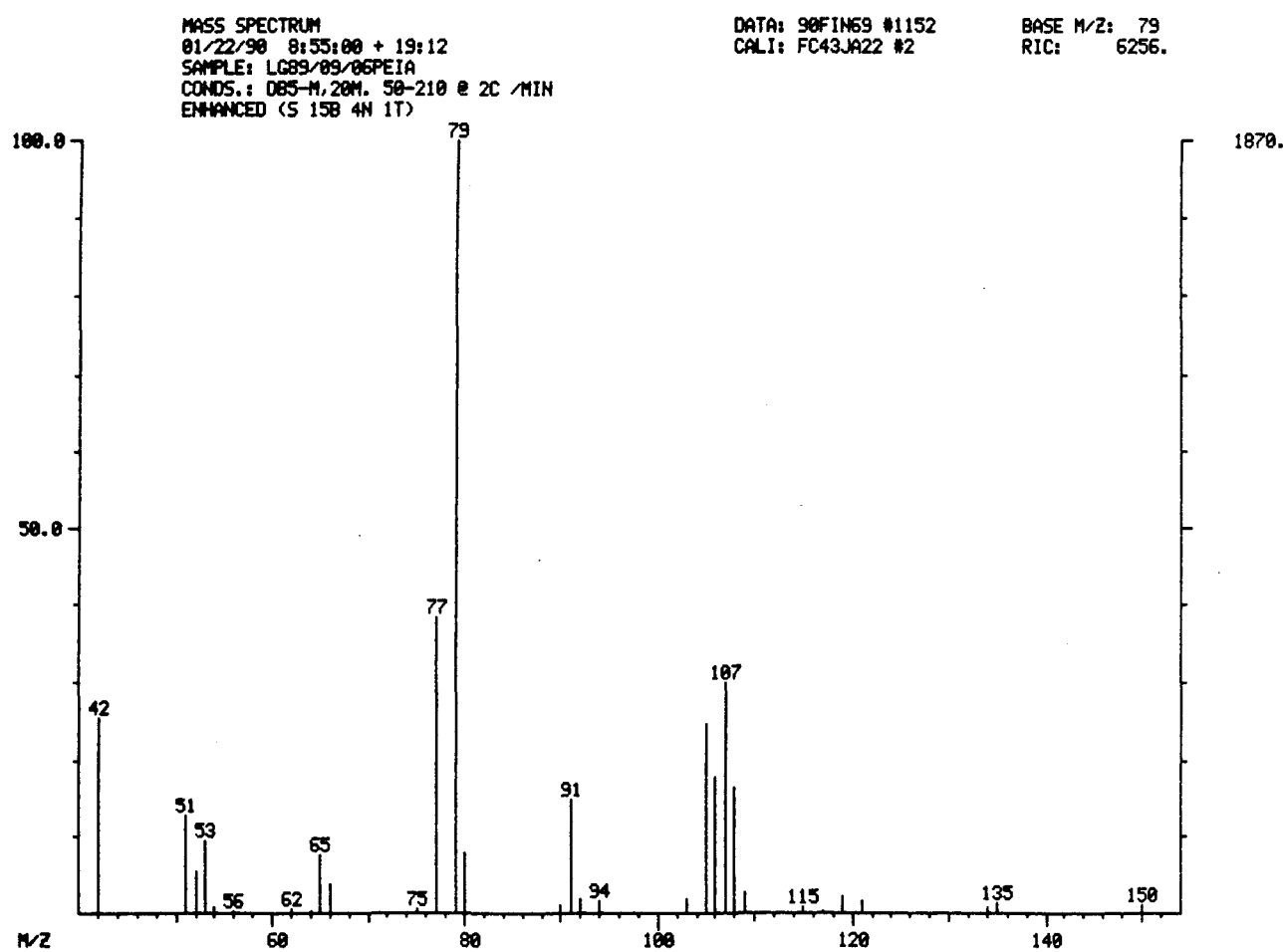
**REPRODUCTION DES SPECTRES DE MASSE
DES COMPOSÉS DONT L'IDENTIFICATION
EST INCERTAINE
OU NON-DÉTERMINÉE (N.D.).**

**Reproduction des spectres de masse
des composés dont l'identification
est incertaine**

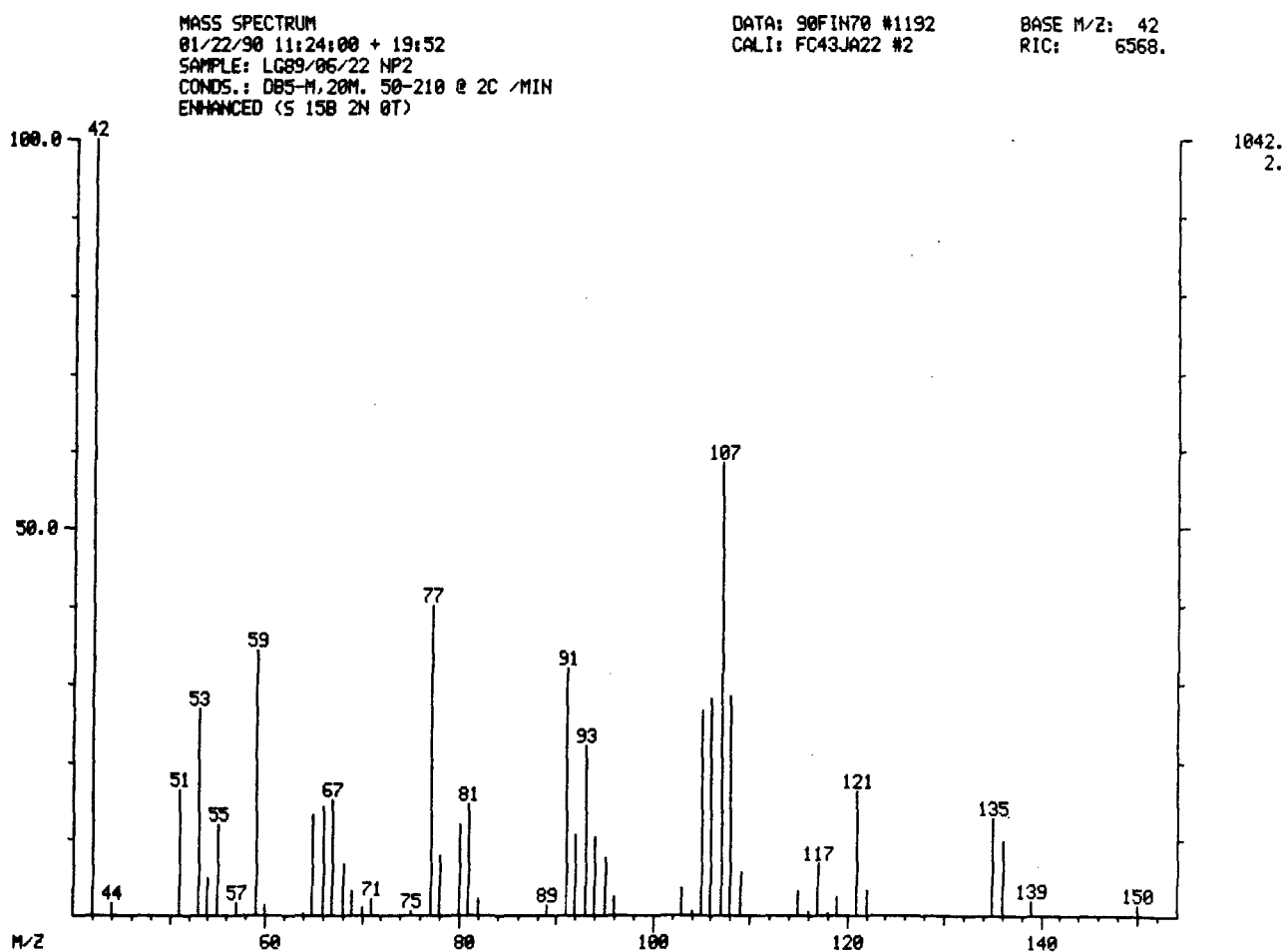
Composé # 18 : Lédol? ($C_{15}H_{26}O$)



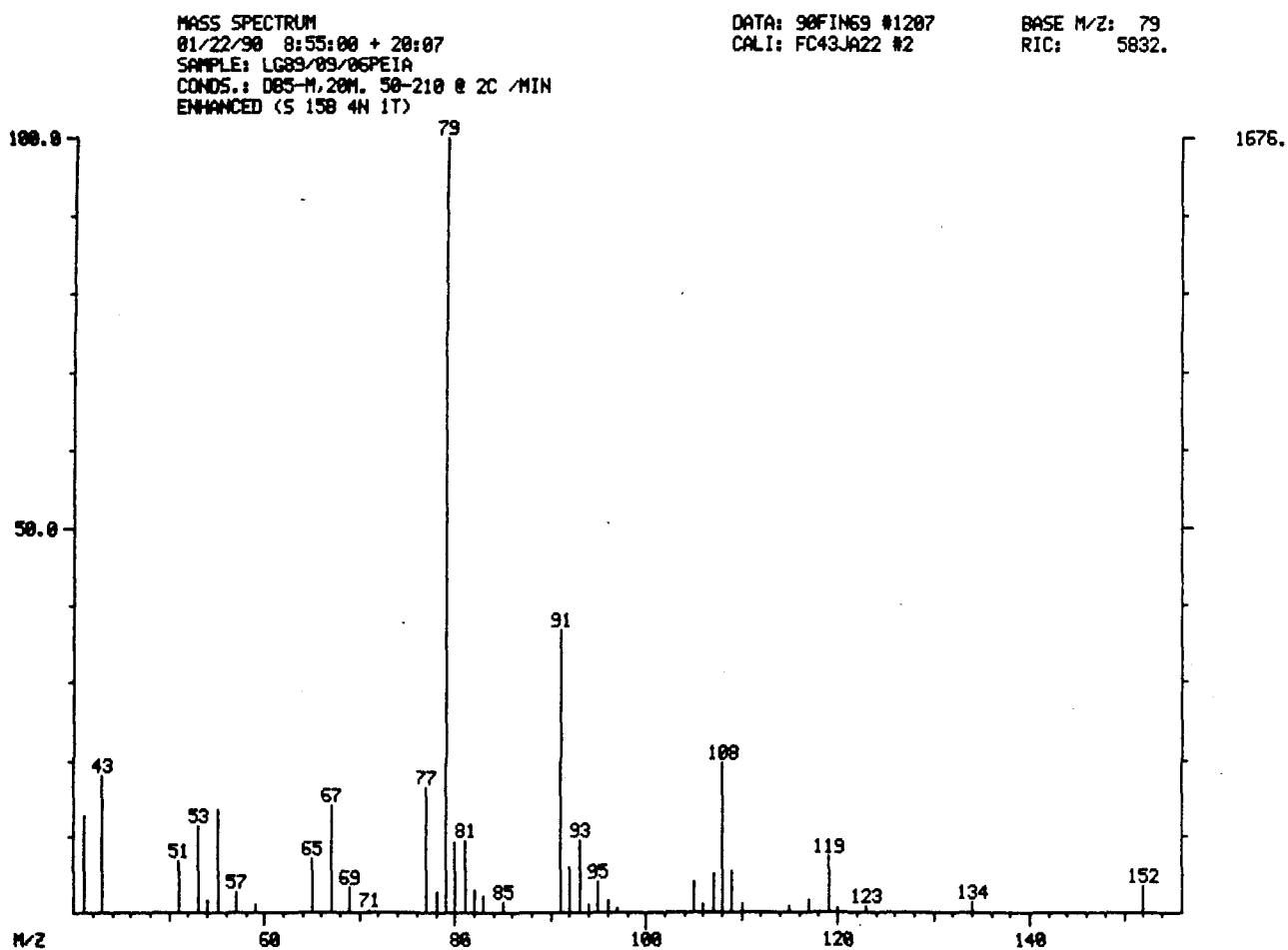
Composé # 22 : Myrténol-(+)? (C₁₀H₁₄O)



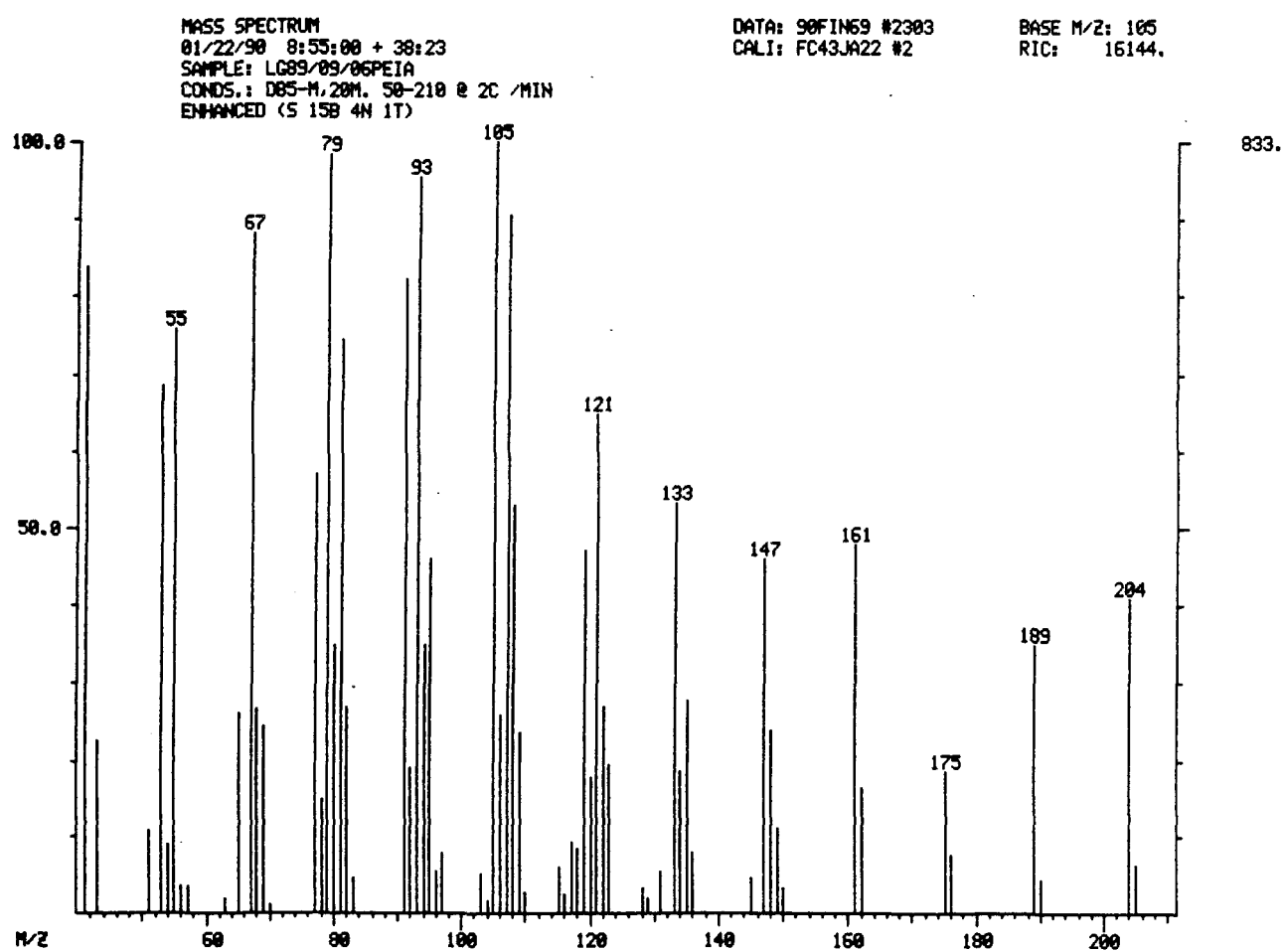
Composé # 24 : Myrténal? ($C_{10}H_{14}O$)



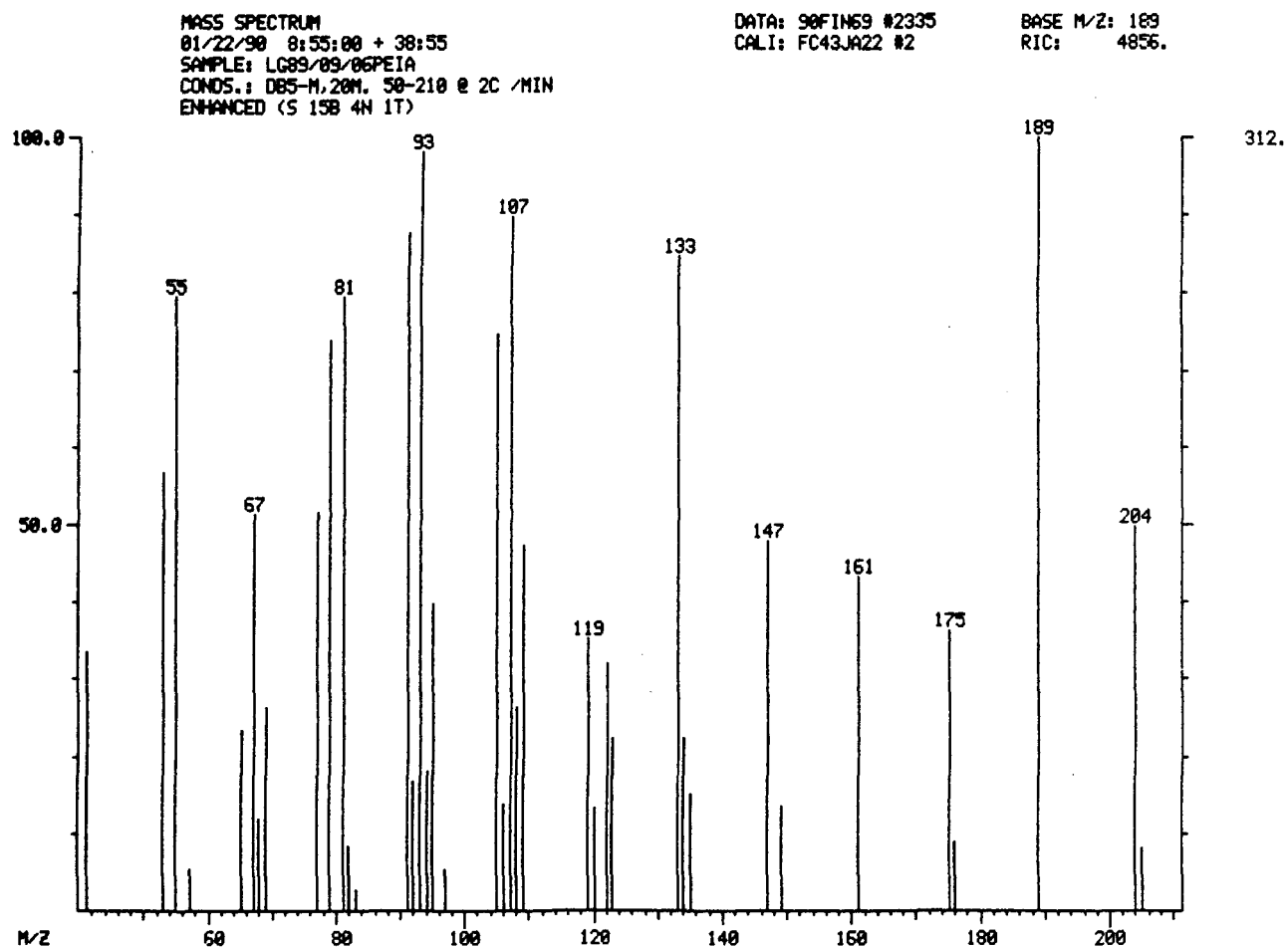
Composé # 26 : Myrténol(-)? (C₁₀H₁₆O)



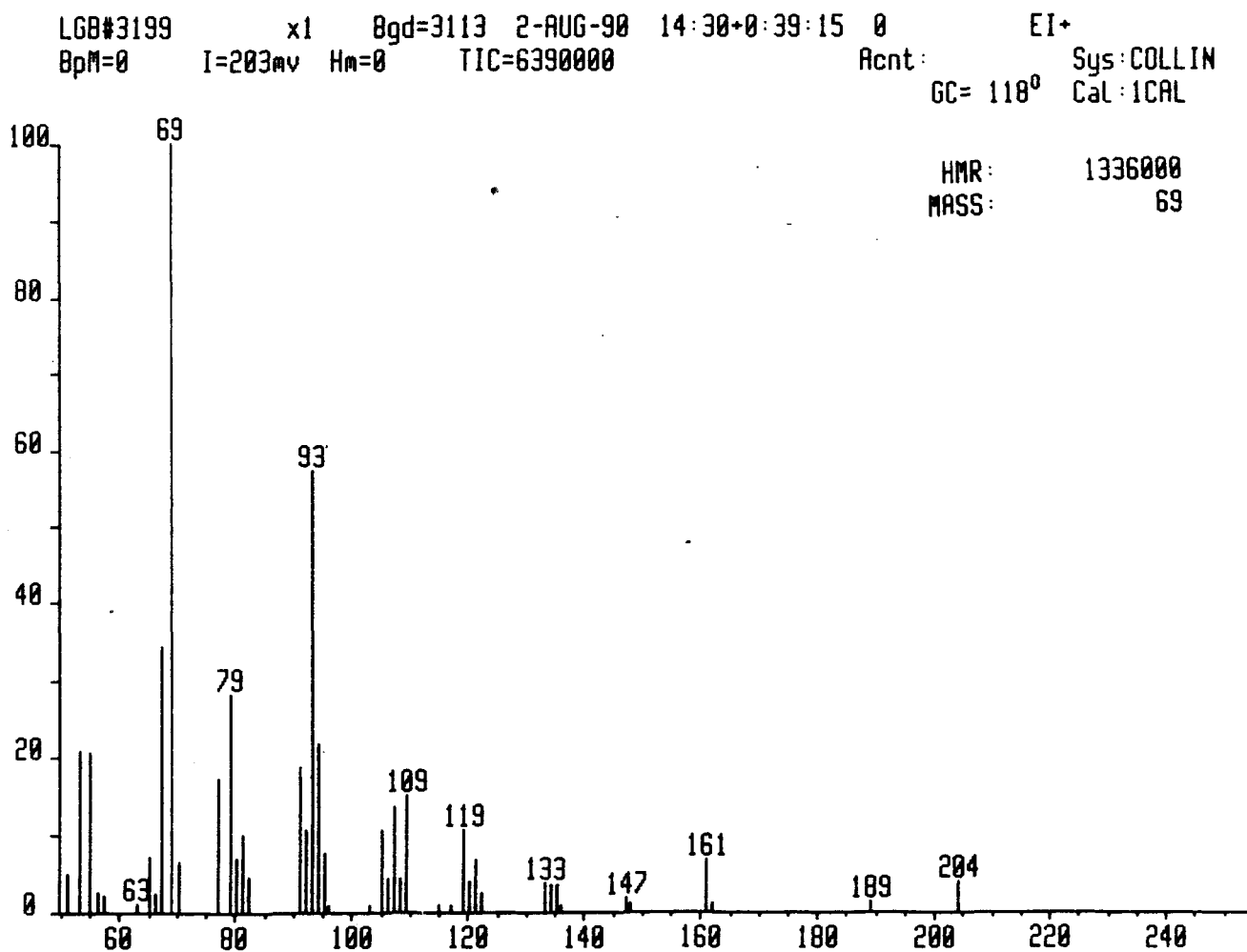
Composé # 31 : α -sélinène? ($C_{15}H_{24}$)



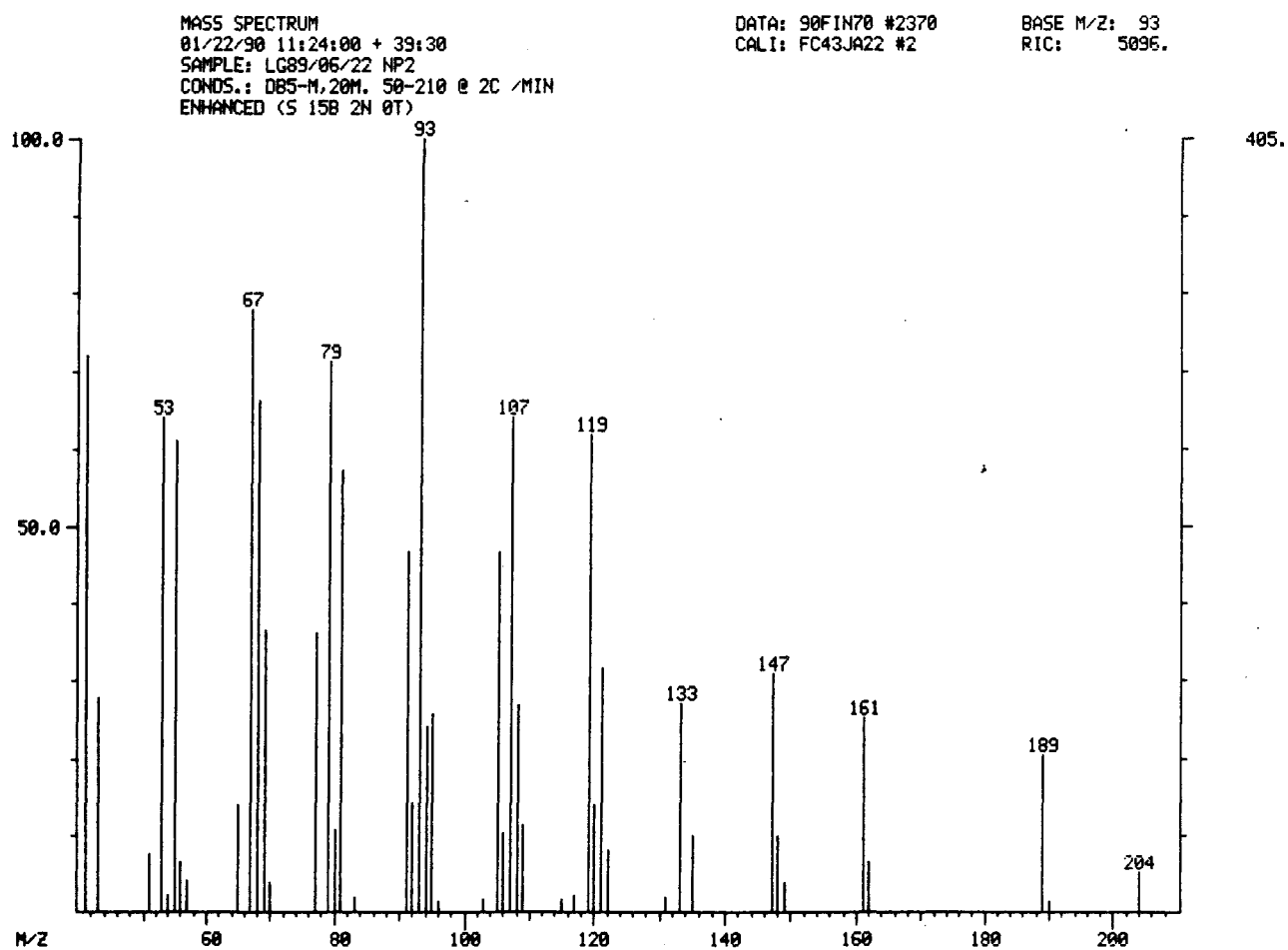
Composé # 32 : β -sélinène? ($C_{15}H_{24}$)



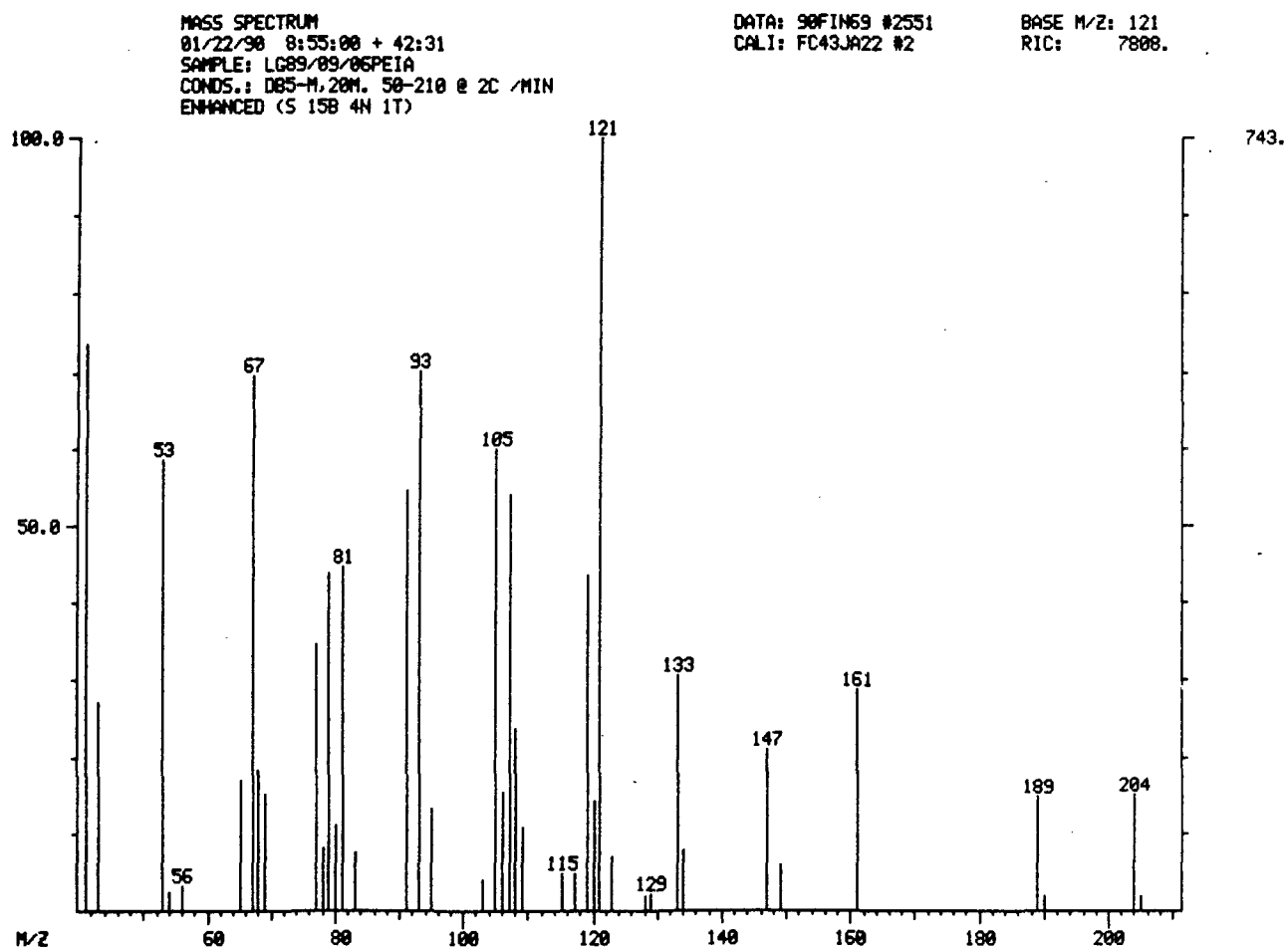
Composé # 33 : Farnésène? ($C_{15}H_{24}$)



Composé # 34 : α -farnésène? ($C_{15}H_{24}$)

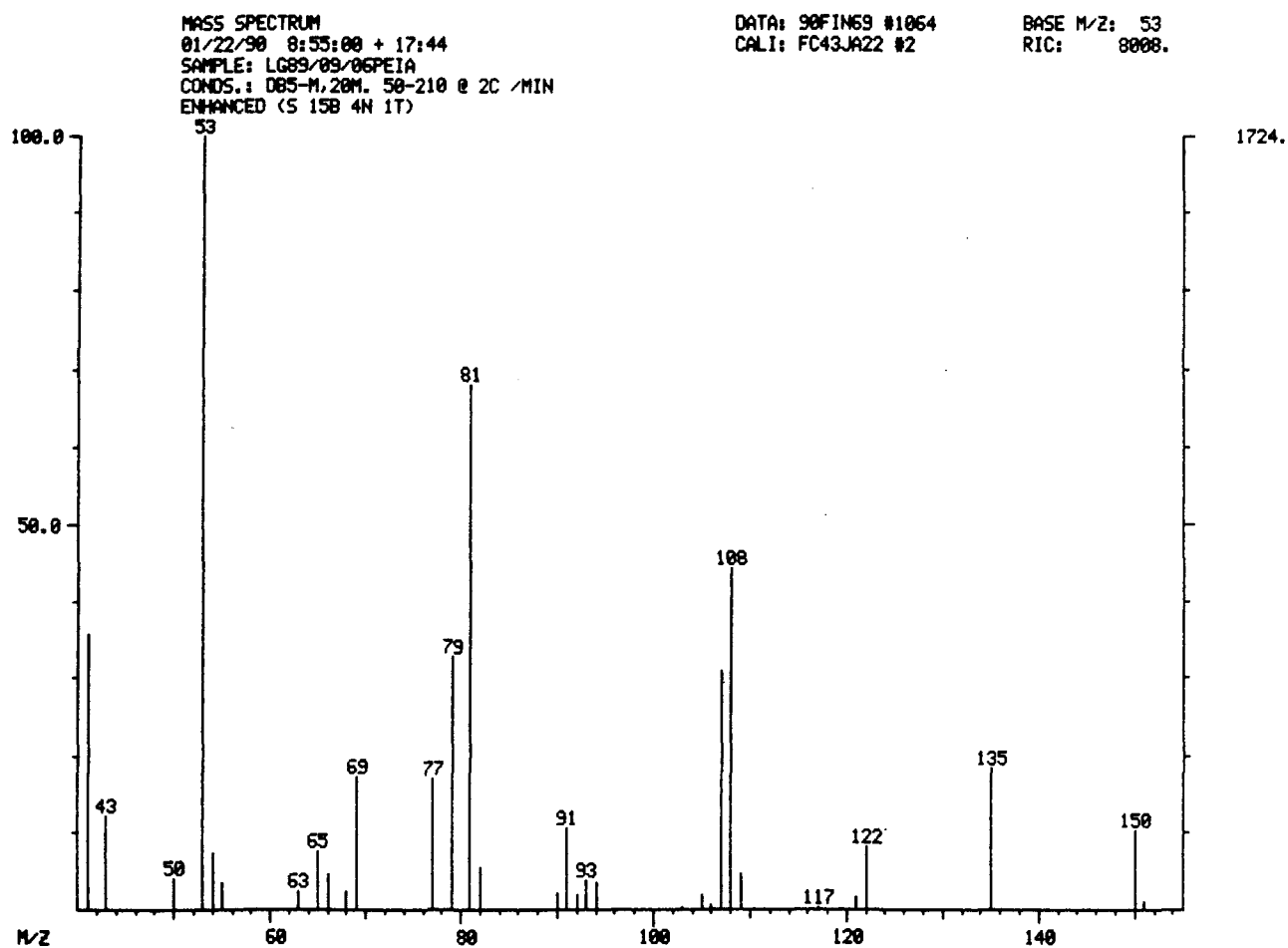


Composé # 39 : γ -éléémène? ou germacrène-B? ($C_{15}H_{24}$)

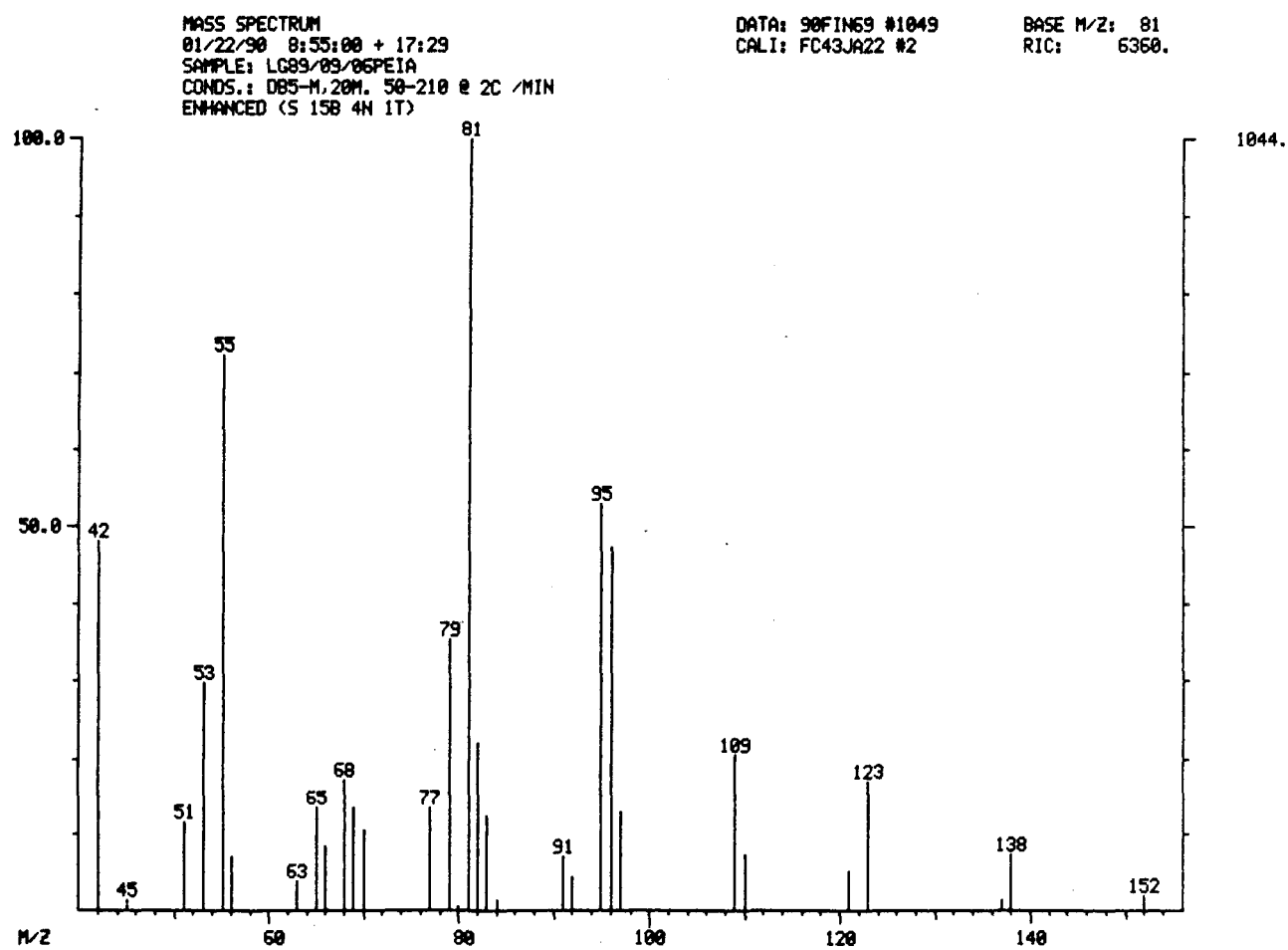


**Reproduction des spectres de masse
des composés dont l'identification
est non-déterminée (N.D.)**

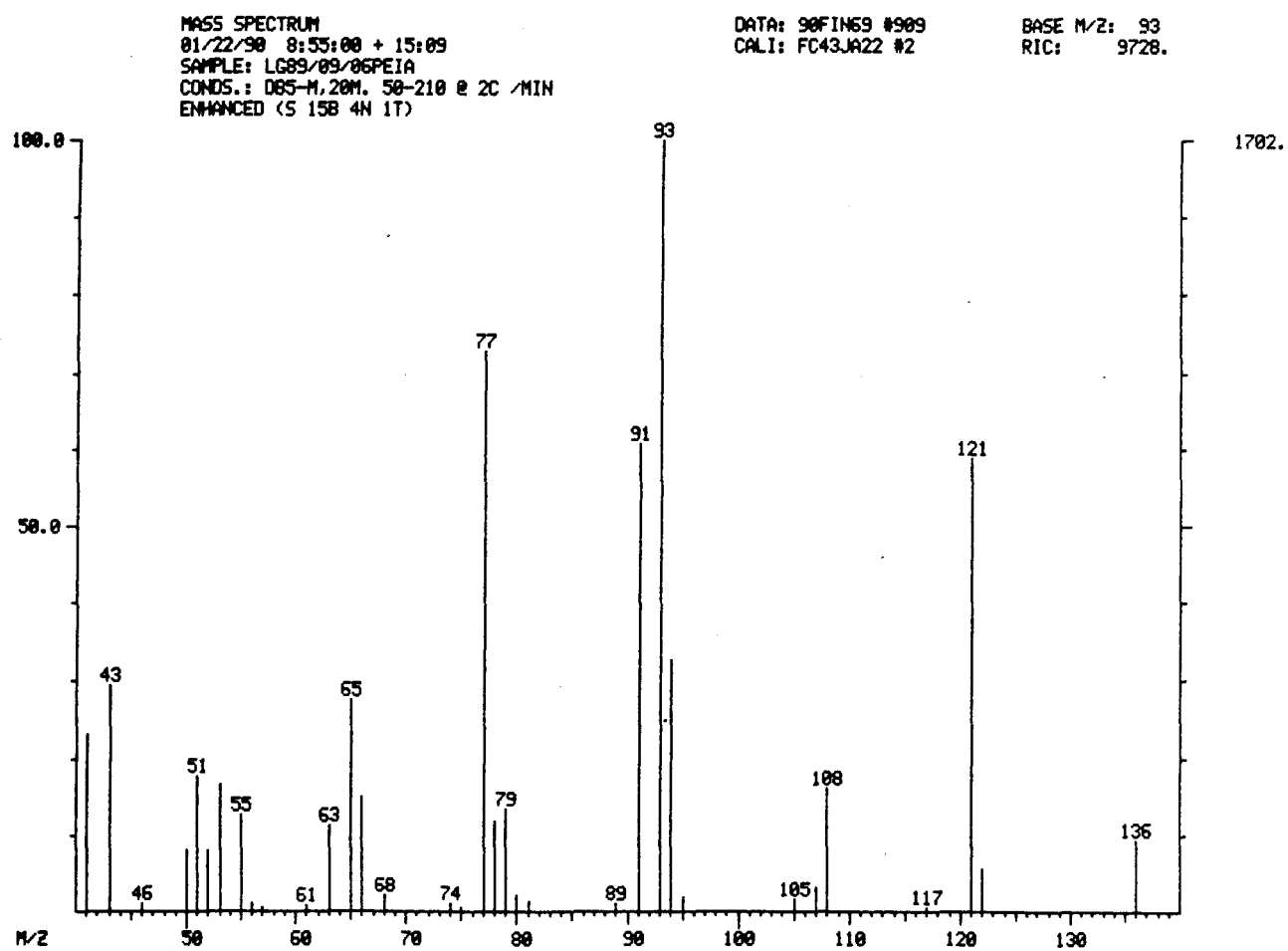
Composé # 16 : N.D. (C₁₀H₁₄O)? (C₁₀H₁₆O)?



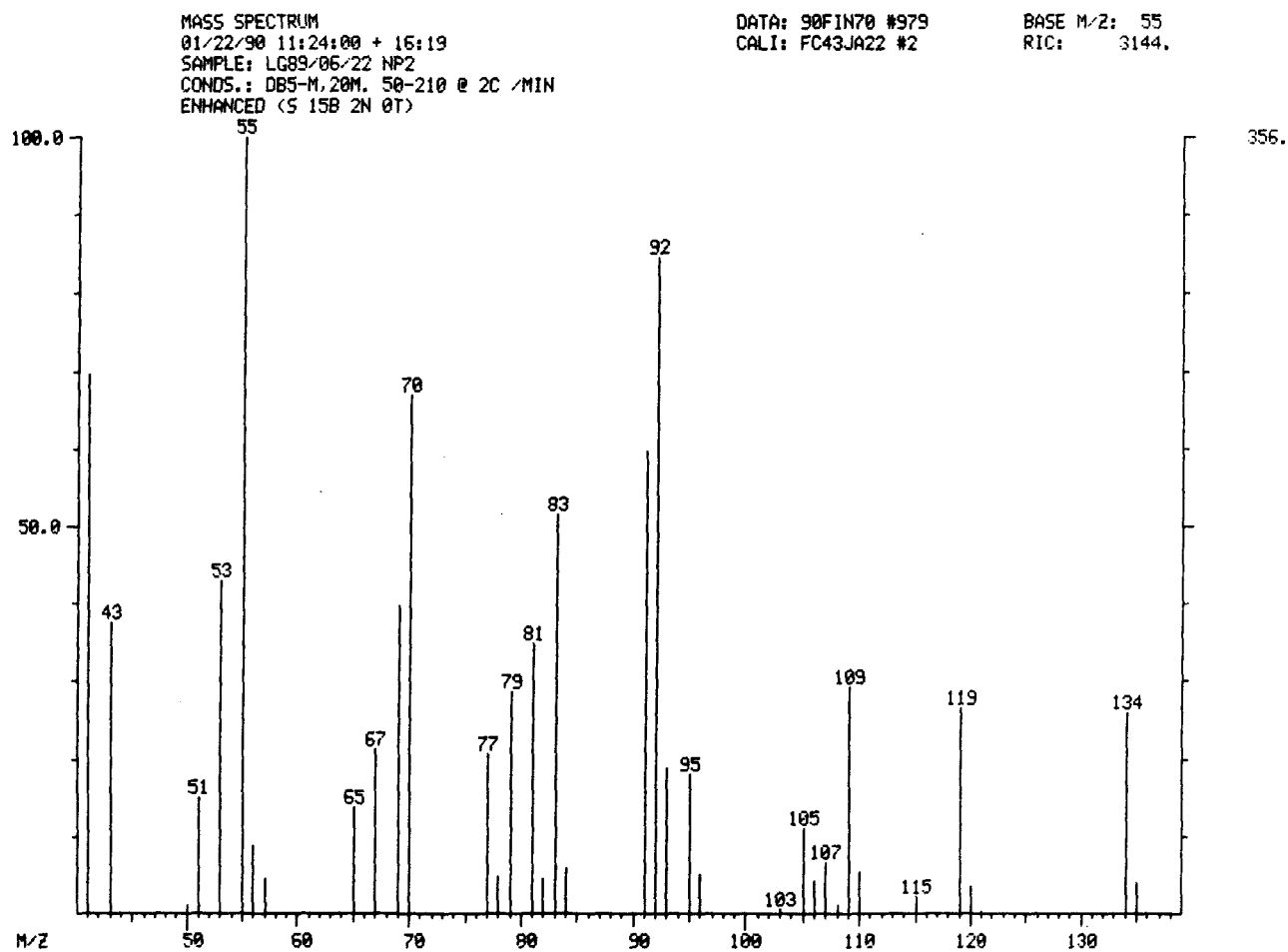
Composé # 21 : N.D. ($C_{10}H_{16}O$)



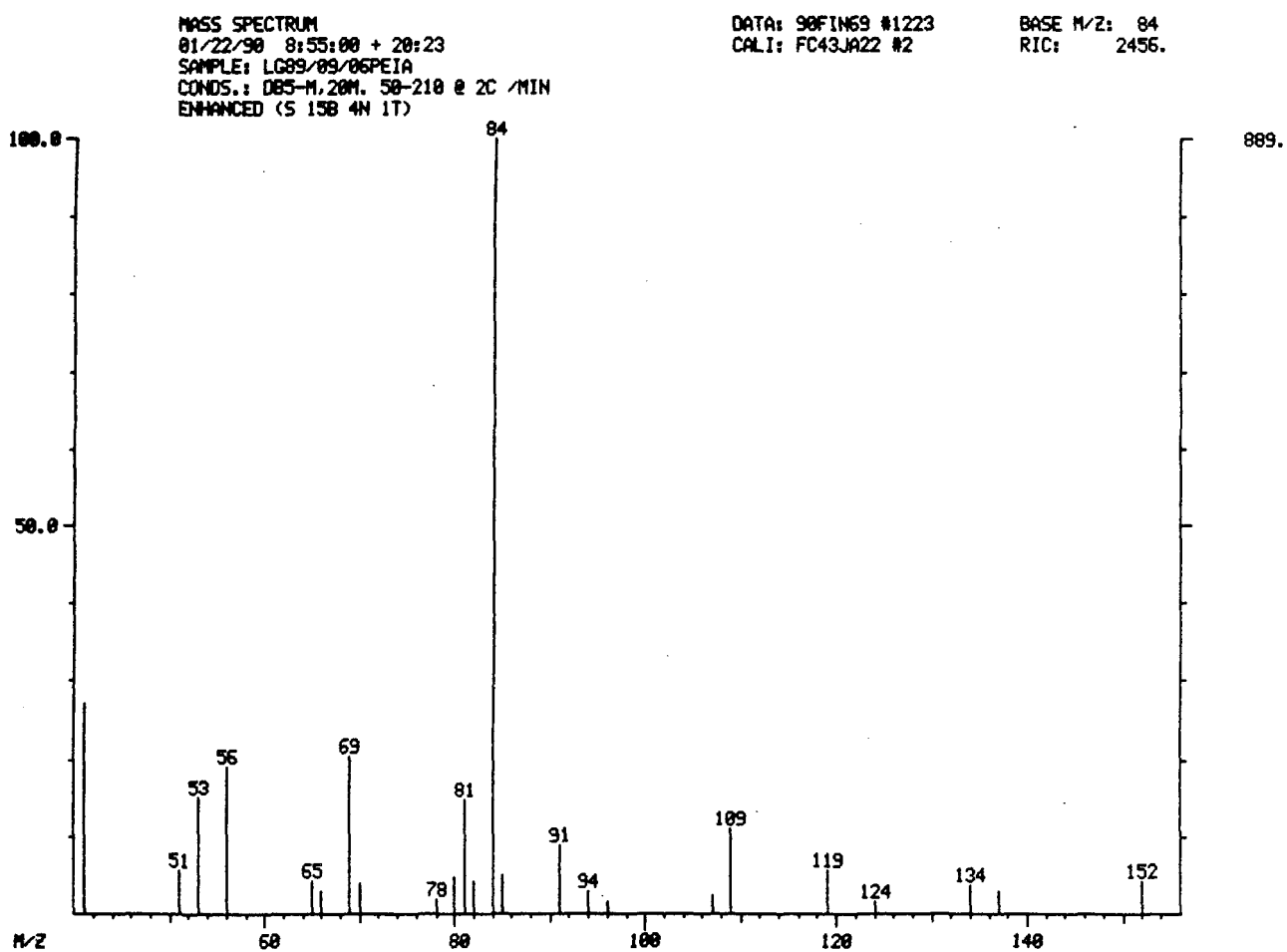
Composé # 25 : N.D. ($C_{10}H_{14}$)



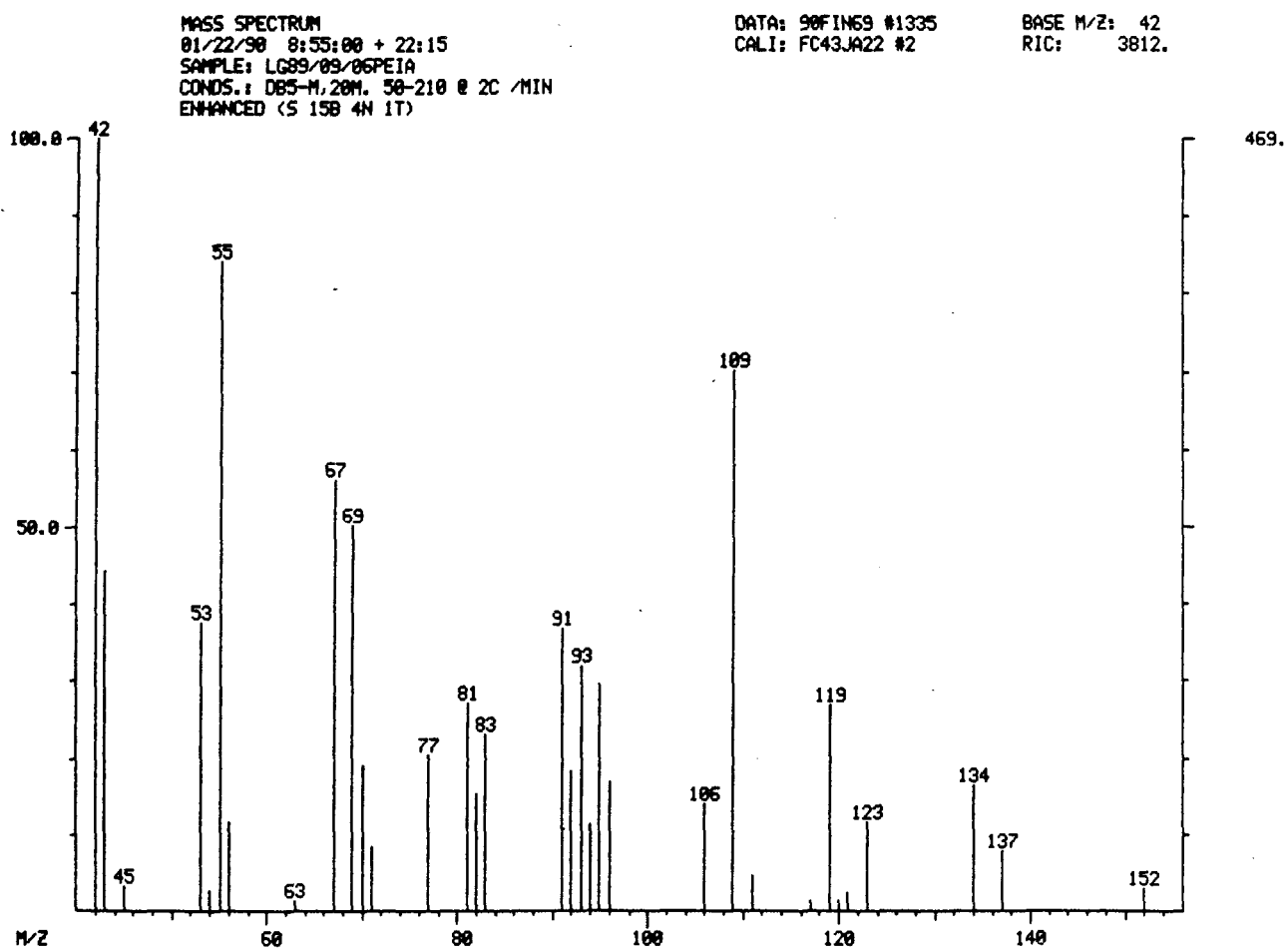
Composé # 27 : N.D. ($C_{10}H_{14}$)



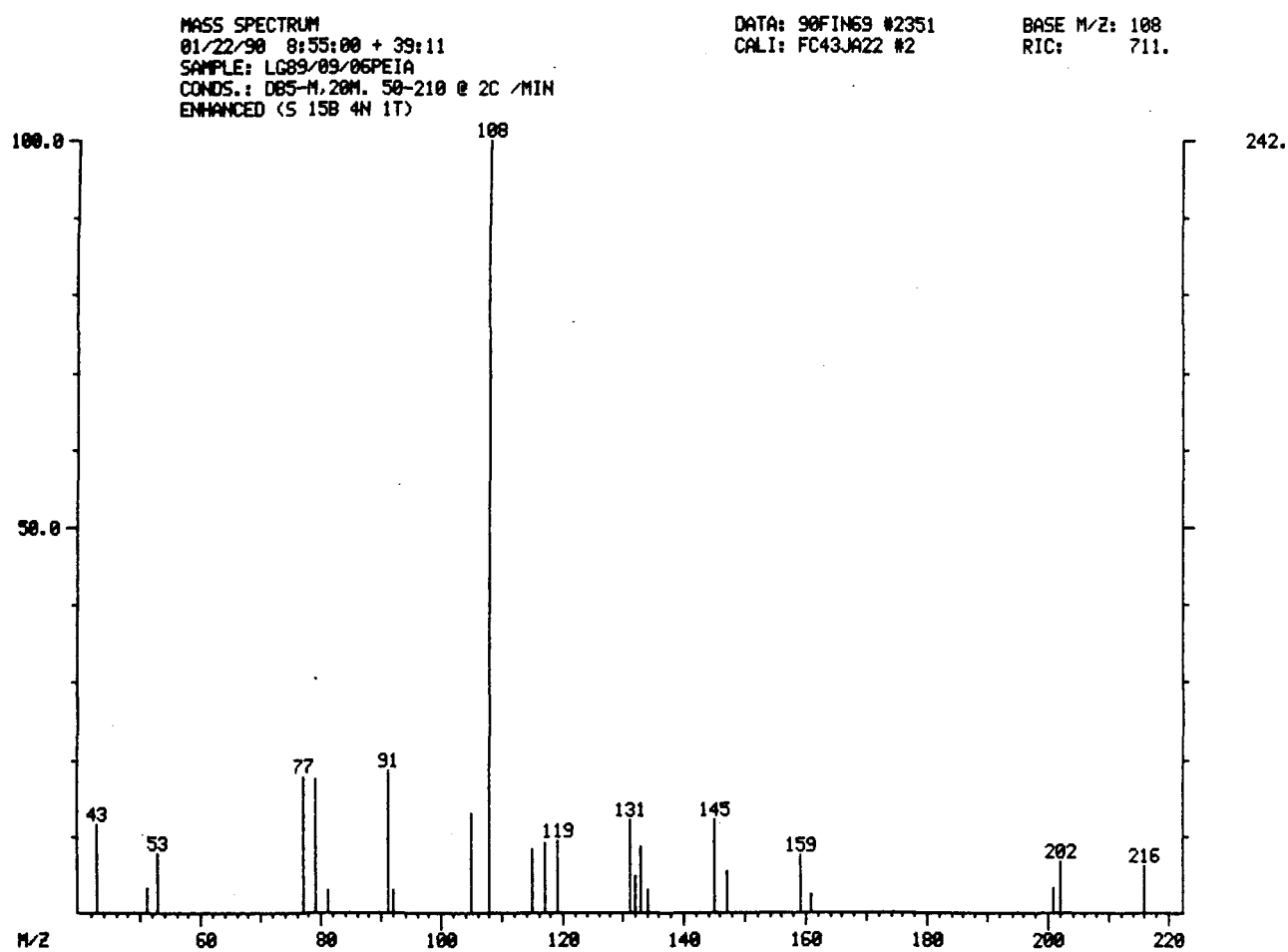
Composé # 35 : N.D. ($C_{10}H_{16}O$)



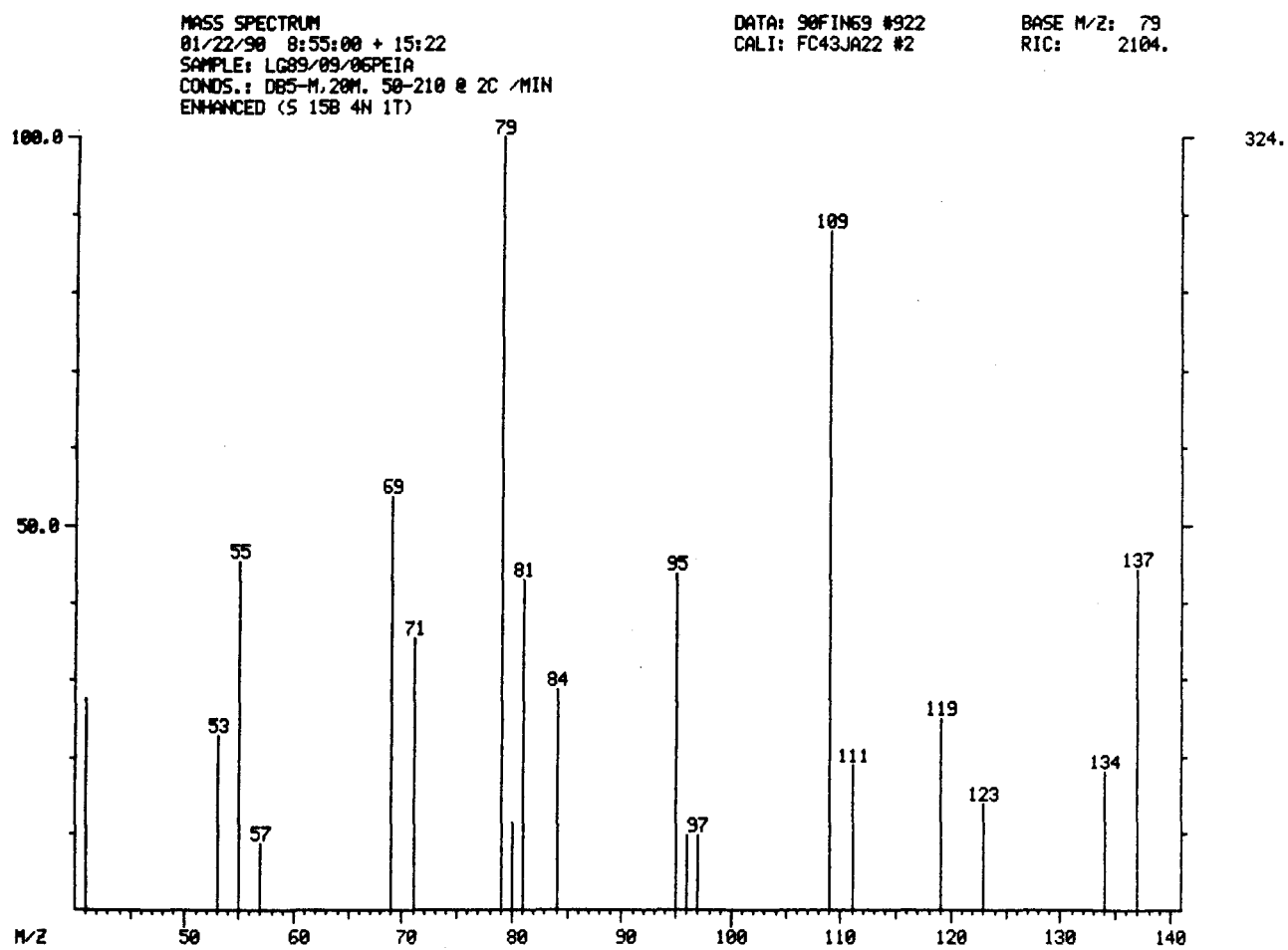
Composé # 38 : N.D. ($C_{10}H_{16}O$)



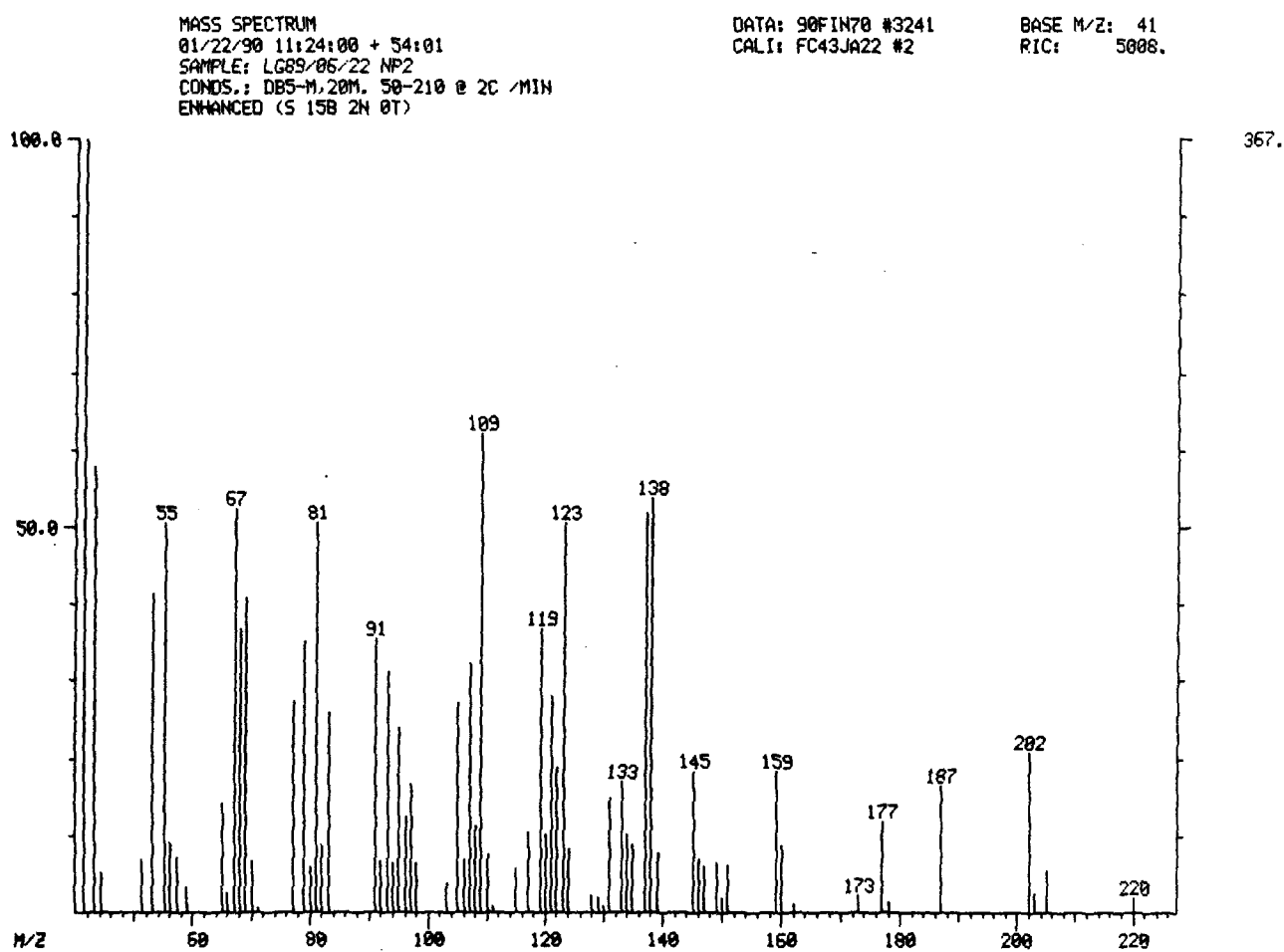
Composé # 40 : N.D. ($C_{15}H_{20}O$)



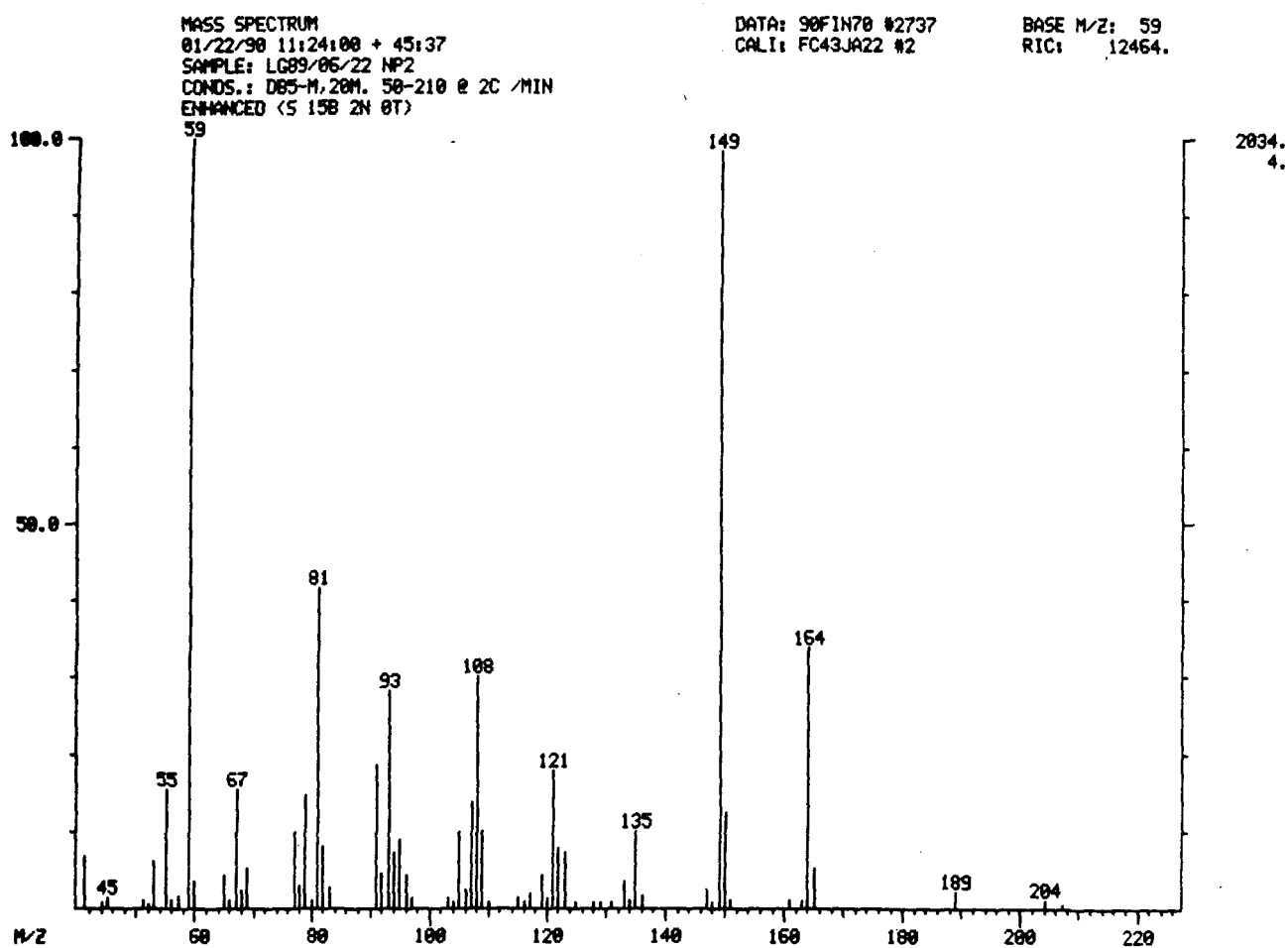
Composé # 41 : N.D. ($C_{10}H_{18}O$)



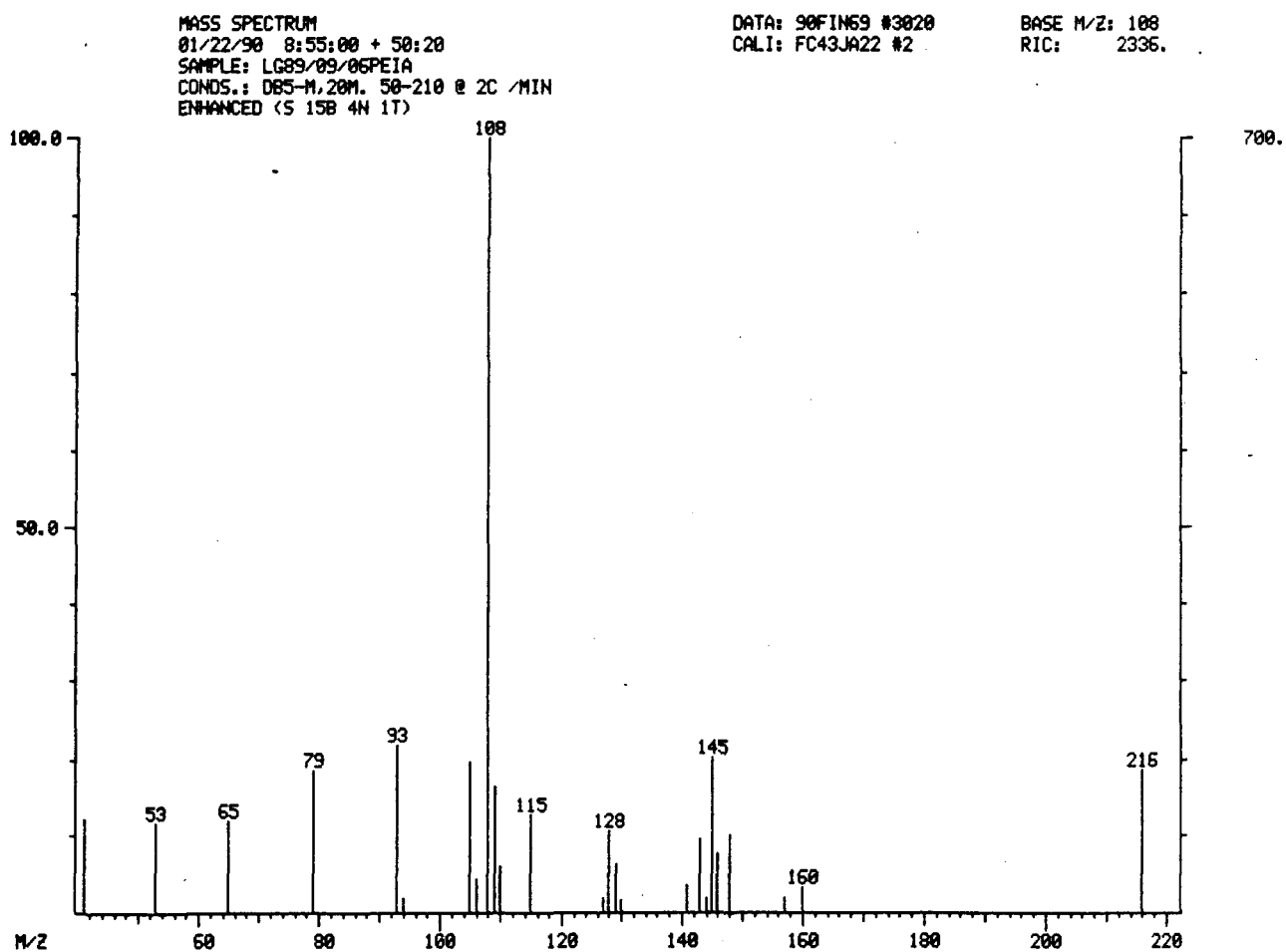
Composé # 42 : N.D. (C₁₅H₂₄O)



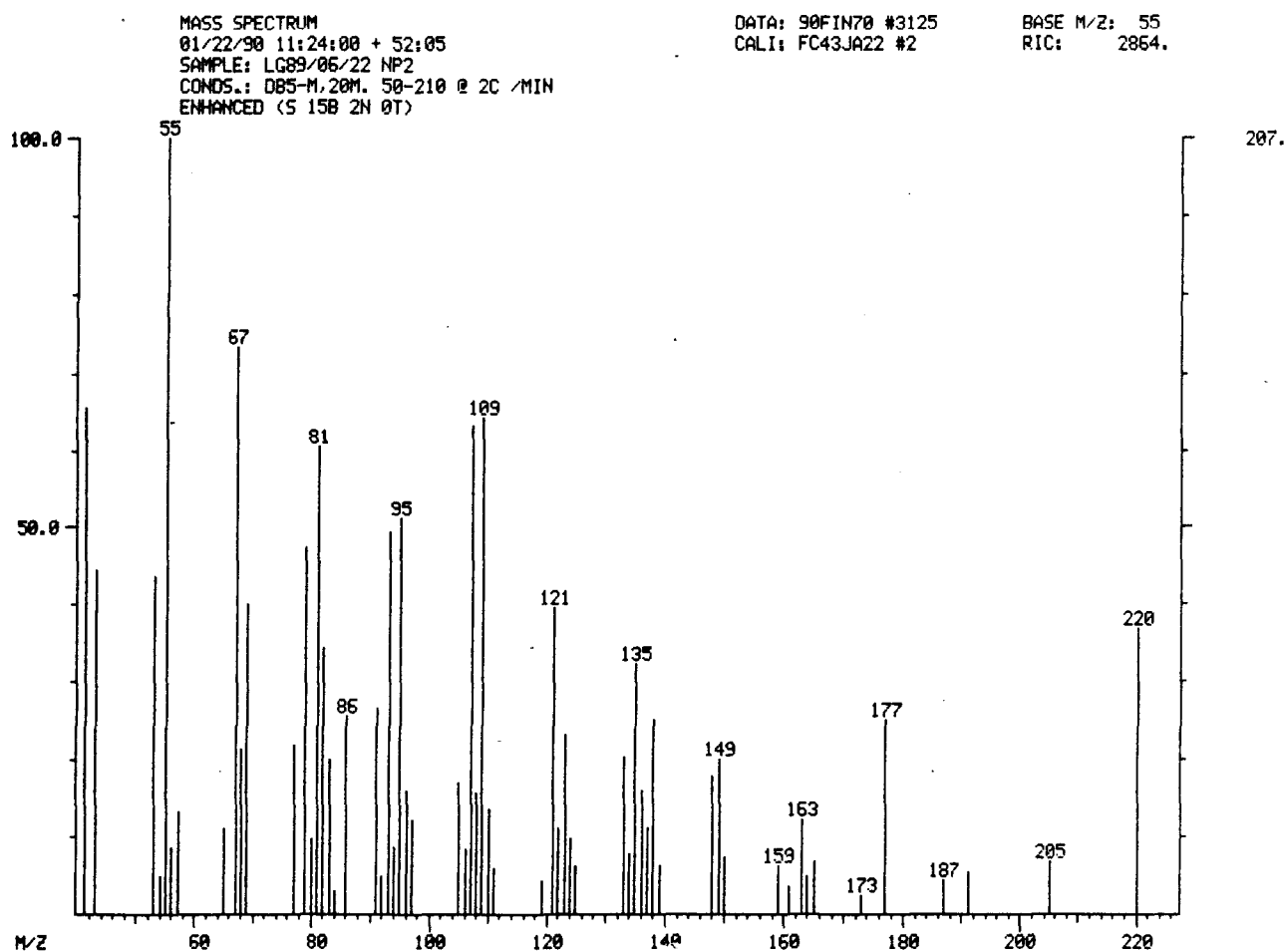
Composé # 44 : N.D. ($C_{15}H_{24}$)



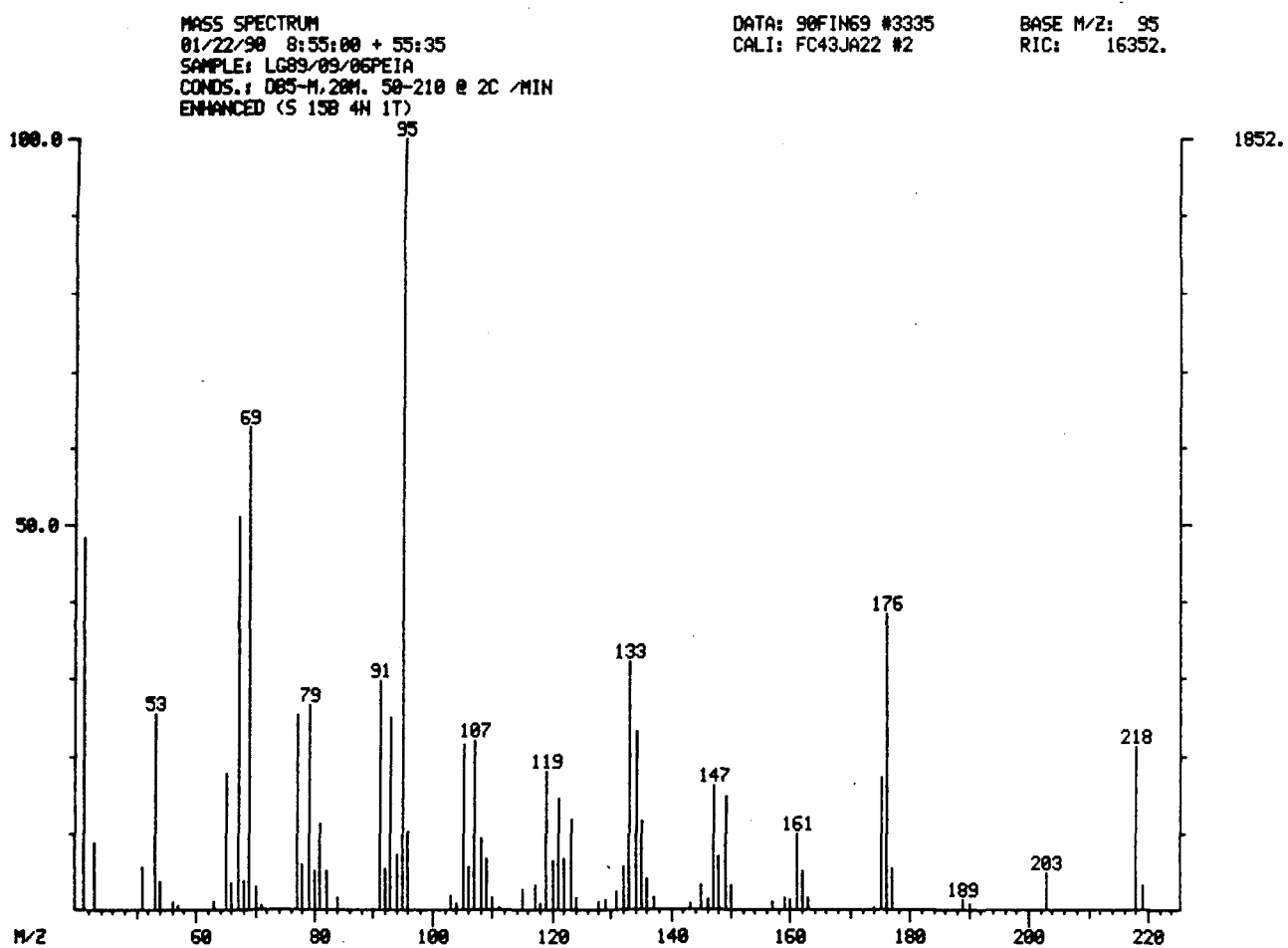
Composé # 45 : N.D. ($C_{15}H_{20}O$)



Composé # 47 : N.D. ($C_{15}H_{24}O$)



Composé # 48 : N.D. ($C_{15}H_{22}O$)



ANNEXE IV

**TABLEAU DÉTAILLÉ
DE L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE
DE L'HUILE ESSENTIELLE
DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
SELON SES DIFFÉRENTES PARTIES.**

TABLEAU DE COMPARAISON des différentes parties du LEDUM
DB-5

Identif. DB5	IK	1989				1990	
		6/19FI1	6/22FI2	6/19NP1	6/22NP2	6/19FE1	6/22TI2
tricyclène ?	919	0.094	0.061	0.183	0.074	0.270	0.254
∞-thujène	927	0.159	0.424	0.360	0.393	0.255	0.246
∞-pinène	932	8.494	4.941	11.088	5.284	5.516	4.435
camphène	946	0.940	0.865	1.614	1.292	1.766	1.443
sabinène	972	8.905	35.504	17.124	18.423	5.261	5.404
β-pinène	973	7.778	3.364	9.400	5.610	2.866	3.151
myrcène	991	0.187	0.371	0.212	0.998	0.001	0.001
∞-phellandrène	1000	0.001	0.001	0.286	0.207	0.144	0.001
∞-terpinène	1014	0.551	1.773	1.226	2.506	0.551	3.151
p-cymène	1022	0.649	0.359	0.473	0.357	1.329	1.232
limonène	1026	24.198	1.594	17.545	2.904	1.096	2.048
β-ocimène (cis)	1040	0.001	0.001	0.137	0.454	0.001	0.001
β-ocimène (trans)	1050	0.001	0.001	0.078	0.190	0.000	0.001
g-terpinène	1058	2.515	3.148	4.128	7.018	1.077	1.455
terpinolène	1085	0.308	0.719	0.653	1.192	0.212	0.429
C10H16	1111	0.145	0.913	0.097	0.703	2.323	1.578
C10H180	1115	1.133	0.689	1.171	0.590	2.544	1.163
N.D.	1120	0.001	0.001	0.001	0.001	0.678	0.680
N.D.	1131	0.375	0.001	0.581	0.001	1.339	0.421
C10H160 ?	1133	2.970	1.813	1.317	0.698	8.291	7.637
N.D.	1151	0.091	0.349	0.118	0.001	0.451	0.001
C10H140	1153	0.494	0.668	0.243	0.335	3.264	2.440
C10H160	1156	2.193	1.275	1.332	0.691	5.281	6.758
N.D. (Tr=27.16)	1160	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
terpinène-1 ol-4	1172	2.295	7.435	5.474	9.629	8.045	7.710
N.D.	1178	0.700	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
myrténol-(+) ??	1179	0.001	3.546	0.783	1.379	1.805	1.149
N.D.	1183	1.023	0.001	0.990	0.083	4.334	1.608
N.D.	1185	0.205	0.341	0.522	0.581	0.844	0.876
myrténol ?	1188	2.851	1.543	1.609	1.004	8.712	5.062
myrténol-(-) ?	1190	0.551	0.829	0.396	0.427	1.877	1.246
C10H160	1193	0.001	0.001	0.001	0.066	1.696	0.001
N.D.	1212	0.413	0.001	0.547	0.001	1.547	0.001
N.D.	1221	0.586	0.001	0.825	0.081	1.304	1.252
C10H160	1222	1.161	0.429	1.027	0.001	4.068	1.103
cuminaldéhyde	1231	0.127	0.295	0.001	0.001	0.947	1.379
N.D.	1238	0.181	0.001	0.408	0.001	0.688	0.429
acétate de bornyle	1281	1.844	1.672	2.840	2.329	2.382	4.196
anéthole (trans) ?	1283	0.001	0.001	0.001	0.001	0.260	0.001
N.D.	1321	0.235	0.241	0.077	0.112	0.757	1.208
N.D.	1354	0.001	0.001	0.066	0.128	0.160	0.001
N.D.	1383	0.001	0.001	0.106	0.152	0.001	0.001
ledol ?	1388	0.001	0.110	0.001	0.206	0.001	0.001
β-caryophyllène	1409	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
N.D.	1425	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
∞-humulène	1447	0.001	0.176	0.087	0.135	0.001	1.399
N.D.	1468	0.291	0.001	0.188	0.193	0.156	0.001
germacrène-D	1475	0.001	0.394	0.001	0.798	0.001	0.001
∞-sélénène ??	1479	4.118	3.035	0.983	2.650	2.890	2.040
β-sélénène ??	1487	1.614	1.083	0.398	2.172	0.001	1.198
C15H200	1492	0.001	0.001	0.105	0.475	0.001	0.001
∞-farnésène ??	1496	0.277	0.543	0.085	0.650	0.001	0.001
g-éléénène ??	1550	0.001	0.200	0.001	1.666	0.001	1.157
C15H24	1599	0.987	4.968	0.656	3.294	0.360	2.570
N.D.	1601	0.968	0.774	0.077	0.079	0.001	0.001
N.D.	1623	0.001	0.416	0.074	0.136	0.001	0.770
N.D.	1662	0.001	0.182	0.001	0.563	0.001	0.001
germacrone	1687	0.949	0.461	0.775	12.303	0.627	2.006
C15H22(H26)0 ?	1715	2.625	1.695	1.338	0.097	1.797	2.341
C15H22(H26)0 ?	1752	0.001	0.001	0.001	0.849	0.001	2.077
C15H220 ??	1778	10.491	7.543	5.815	2.785	5.901	4.952

ANNEXE V

**TABEAU DÉTAILLÉ
DE L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE
DE L'HUILE ESSENTIELLE
DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
EN FONCTION DE LA DATE DE CUEILLETTE.**

Moyenne des concentrations (%) des différentes analyses sur CG-DB5 pour chaque traitement mensuel des plants de thé du Labrador.

Identification*DB-5	ID	01/04/05	01/07/05	01/08/05	01/09/05	01/10/10
tricyclène ?	922	0.011	0.172	0.162	0.137	0.284
--thujène	929	0.133	0.531	0.338	0.254	0.357
--pinène	935	1.265	16.426	5.665	3.424	7.478
camphène	949	0.522	1.545	1.790	1.488	2.470
sabinène	974	2.035	22.112	11.031	9.817	7.800
β-pinène	976	1.024	7.987	6.241	4.256	4.460
myrcène	993	0.090	0.256	0.256	0.131	0.083
--phellandrène	1000	0.029	0.202	0.307	0.353	0.234
--terpinène	1016	0.401	2.371	1.179	0.924	1.197
p-cymène	1024	0.795	0.455	1.179	1.482	2.007
limonène+β-phellandrène	1029	0.449	4.463	0.931	1.631	0.935
β-ocimène(cis)	1042	0.124	0.154	0.278	0.192	0.296
β-ocimène(trans)	1052	0.074	0.124	1.124	0.074	0.127
g-terpinène	1060	1.264	4.710	2.368	2.024	2.938
terpinolène	1087	0.195	1.001	0.649	0.420	0.548
C10H16	1106	0.001	0.256	0.397	0.487	0.001
N.D.	1109	0.001	0.001	1.045	1.064	0.001
C10H18O	1115	0.186	0.579	0.878	1.191	2.022
N.D.	1119	0.132	0.243	0.518	1.049	0.595
N.D.	1121	0.058	0.051	2.398	1.716	0.735
N.D.	1131	0.001	0.967	1.069	2.089	5.816
C10H16O	1133	0.134	1.013	2.261	2.759	5.424
C10H14O	1155	0.192	0.482	3.392	1.515	2.339
C10H16O	1156	0.094	0.743	1.203	2.621	6.678
N.D.	1159	0.001	0.699	0.023	1.955	0.657
terpinèn-1-ol-4	1174	2.241	9.374	7.142	2.791	6.430
N.D.	1177	0.001	0.001	1.519	1.307	1.217
myrténol-(+)?	1182	0.102	0.388	3.358	2.756	0.595
N.D.	1185	0.001	0.569	0.785	2.303	0.439
myrténal?	1187	0.150	0.933	3.632	2.626	5.289
myrténol(-)	1190	0.425	0.880	0.922	1.146	2.361
C10H16O	1194	0.001	0.162	0.021	1.151	0.258
N.D.	1212	0.001	0.001	0.243	1.564	0.275
N.D.	1220	0.001	0.057	0.569	1.524	0.286
C10H16O	1222	0.001	0.085	0.194	1.299	0.578
cuminaldéhyde	1232	0.001	0.174	0.820	1.465	0.859
N.D.	1238	0.089	0.034	0.045	1.269	0.104
acétate de bornyle	1283	1.031	1.174	2.701	1.274	4.836
anéthole(trans)?	1284	0.001	1.237	1.008	0.361	0.342
N.D.	1323	0.001	0.100	0.194	0.508	0.563
ledol??	1390	0.384	0.162	0.458	1.336	0.196
β-caryophyllène	1412	0.001	0.001	1.577	1.274	0.148
--humulène	1450	0.026	0.037	1.964	1.269	0.664
N.D.	1471	0.058	0.291	0.084	2.400	0.059
germacrène-D	1477	0.644	0.174	1.118	3.372	0.257
--sélénène??	1482	2.028	3.791	3.271	3.364	2.687
β-sélénène??	1490	4.340	1.428	1.730	1.453	1.995
C15H20O	1493	0.125	0.697	0.785	0.431	0.438
--farnésène??	1499	0.849	0.461	0.457	1.710	0.392
δ-cadinène??	1522	0.001	0.892	0.001	1.783	0.485
g-élémente??	1553	3.288	0.151	4.086	1.864	1.842
C15H24	1600	0.519	0.295	1.510	0.516	0.753
N.D.	1626	0.603	0.192	0.804	0.607	0.359
N.D.	1664	0.988	0.134	0.295	0.762	0.325
N.D.	1689	0.001	0.029	1.346	0.923	0.704
germacrone	1691	62.562	0.385	1.110	0.812	0.560
C15H22(H26)O?	1717	0.252	1.026	0.761	1.821	0.511
C15H22(H26)O?	1755	2.371	0.029	1.492	2.269	0.755
C15H22O (cétone ?)	1782	1.303	4.021	3.145	3.737	1.889
Somme % →		93.605	96.910	95.831	98.100	94.933

ANNEXE VI

**TABEAU COMPARATIF
DES EXTRACTIONS
D'HUILE ESSENTIELLE
DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
PROVENANT DE GIRARDVILLE.**

TABLEAU D'ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU THÉ DU LABRADOR .

Plants cueillis le 23 août 1989

à Girardville, Lac-St-Jean

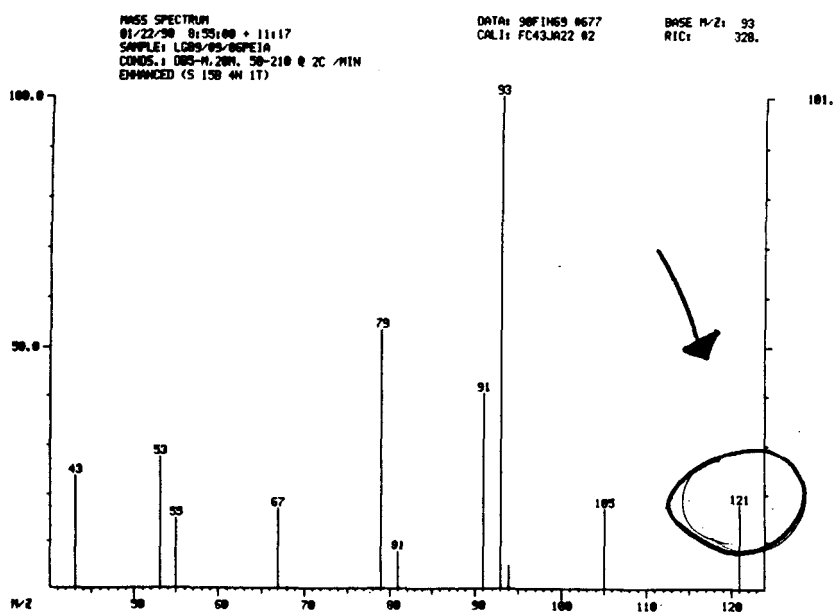
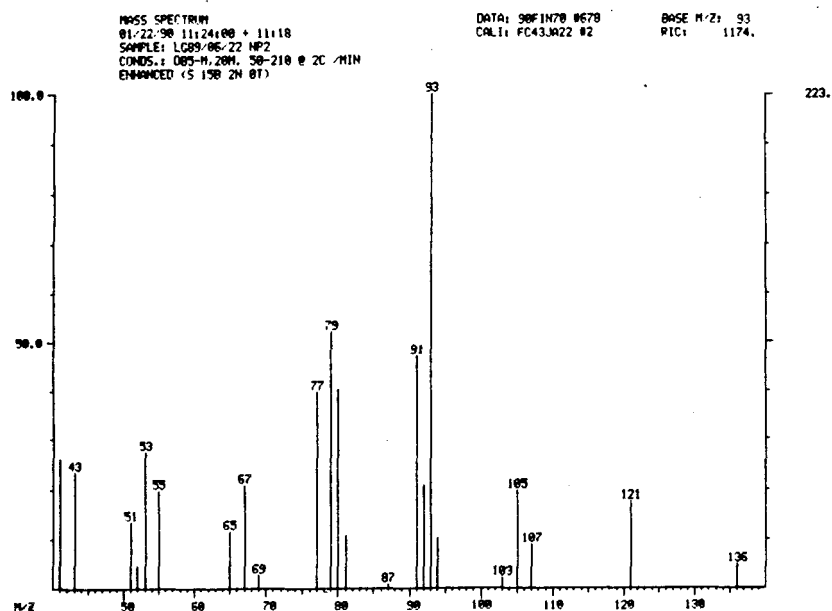
Identification*DB-5	IK	Gi1(total)	Gi2	Gi3	Identification*DB-5	IK	Gi1(total)	Gi2	Gi3
tricyclène	922	0.001	0.018	0.001	myrténol (-)	1192	0.001	0.001	0.001
∞-thujène	930	0.040	0.039	0.237	C10H16O	1196	0.001	0.001	0.001
∞-pinène	935	0.872	0.687	1.139	N.D.	1212	0.001	0.001	0.001
camphène	949	0.417	0.302	0.538	N.D.	1223	0.001	0.001	0.162
sabinène	975	1.887	0.898	1.707	C10H16O	1225	0.001	0.001	0.001
β-pinène	976	1.100	0.709	1.498	cuminaldéhyde	1235	0.001	0.001	0.001
myrcène	993	0.297	0.067	0.138	N.D.	1241	0.001	0.001	0.001
∞-phellandrène	1003	0.013	0.063	0.175	acétate de bornyle	1284	0.980	0.721	0.465
∞-terpinène	1016	0.103	0.054	0.159	anéthole(trans)??	1287	0.001	0.001	0.001
p-cymène	1025	0.369	0.425	0.803	N.D.	1326	0.010	0.059	0.001
limonène + β-phellandrène	1029	0.802	0.376	3.887	ledol ??	1390	2.069	1.800	1.773
β-ocimène(cis)	1043	0.225	0.185	0.315	β-caryophyllène	1412	3.975	2.725	4.206
β-ocimène(trans)	1053	0.001	0.076	0.105	∞-humulène	1447	17.325	11.564	17.449
g-terpinène	1060	0.979	0.513	0.781	N.D.	1472	0.001	0.001	0.001
terpinolène	1087	0.163	0.127	0.130	germacrène-D	1478	4.036	2.077	3.263
C10H18O	1115	0.001	0.001	0.089	∞-sélénène	1482	4.486	3.586	6.483
N.D.	1119	0.979	0.001	0.001	β-sélénène	1490	2.253	6.926	12.574
N.D.	1124	0.163	0.001	0.001	C15H20O	1491	3.300	3.887	3.141
N.D.	1131	0.001	0.001	0.001	∞-farnésène	1500	2.771	1.609	2.036
C10H16O	1135	0.001	0.001	0.001	δ-cadinène??	1522	4.417	8.758	2.428
C10H14O??	1155	0.001	0.001	0.001	g-élémente	1554	20.028	14.834	18.431
C10H16O	1156	0.001	0.001	0.001	C15H24	1603	1.000	2.009	1.399
N.D.	1159	0.001	0.001	0.001	N.D.	1688	3.145	3.295	2.693
terpinène-1 ol-4	1175	0.001	0.032	0.100	germacrone	1691	13.531	13.758	2.345
myrténol-(+)	1181	0.001	0.001	0.001	C15H2?O	1713	0.001	0.232	0.266
N.D.	1185	0.001	0.001	0.180	N.D.	1720	0.001	0.080	0.001
N.D.	1187	0.001	0.001	0.001	C15H2?O	1752	0.649	0.896	0.474
myrténal	1190	0.001	0.001	0.001	C15H22O (cétone?)	1783	0.279	0.283	0.367

ANNEXE VII

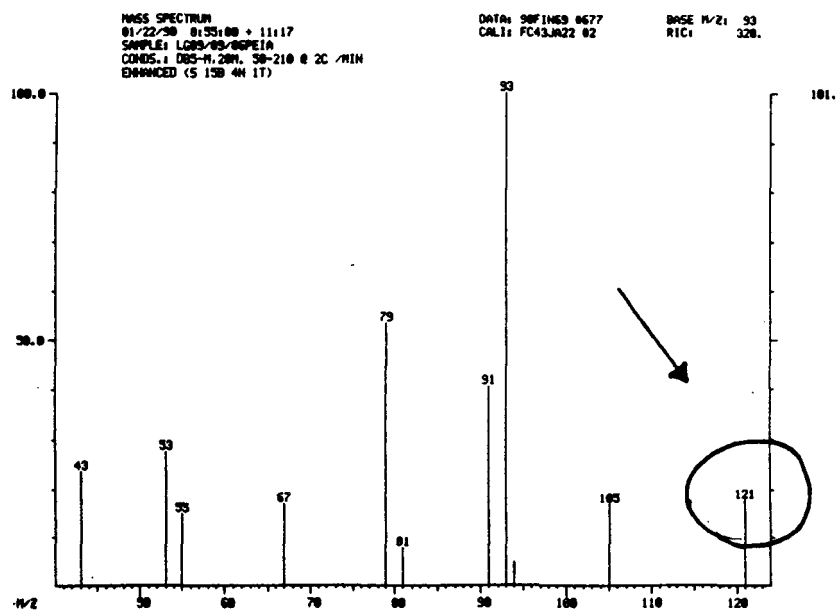
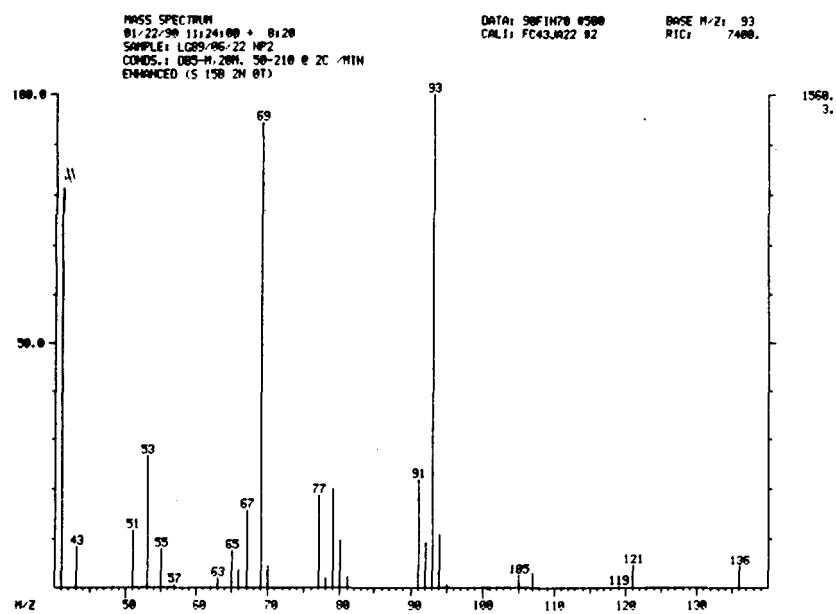
**SPECTRES DE MASSE
AVEC OU SANS ION MOLÉCULAIRE (M^+)
SELON LA CONCENTRATION DU PRODUIT
SUR LE CG-SM.**

MYRCÈNE

#500	LG89/06/22NP2
#499	LG89/09/06PE1A



Trans- β -OCIMÈNE#678
#677LG89/06/22NP2
LG89/09/06PE1A



ANNEXE VIII

DIVERS

**TABLEAU COMPARATIF
DES EXTRACTIONS
D'HUILE ESSENTIELLE
DU *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
SELON LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION**

Tableau comparatif des différentes techniques d'extraction.

Identification*DB-5	IK	07/03 A	07/03 B	08/05 A	08/05 B	G12	G13
tricyclène	922	0.172	0.137	0.162	0.108	0.018	0.001
α-thujène	930	0.531	0.431	0.338	0.441	0.039	0.237
α-pinène	935	16.426	15.525	5.665	4.828	0.687	1.139
camphène	949	1.545	1.402	1.790	1.524	0.302	0.538
sabinène	975	22.112	31.013	11.031	20.048	0.898	1.707
β-pinène	976	7.987	6.777	6.241	3.829	0.709	1.498
myrcène	993	0.256	0.230	0.256	0.404	0.067	0.138
α-phellandrène	1003	0.202	0.107	0.307	0.191	0.063	0.175
α-terpinène	1016	2.371	0.613	1.179	0.650	0.054	0.159
p-cymène	1025	0.455	0.271	1.179	2.102	0.425	0.803
limonène+β-phellandrène	1029	4.463	7.179	0.931	1.082	0.376	3.887
β-ocimène(cis)	1043	0.154	0.143	0.278	0.365	0.185	0.315
β-ocimène(trans)	1053	0.124	0.106	1.124	0.102	0.076	0.105
g-terpinène	1060	4.710	1.246	2.368	1.837	0.513	0.781
terpinolène	1087	1.001	0.299	0.649	0.350	0.127	0.130
C10H18O	1115	0.579	0.404	0.878	0.839	0.001	0.089
N.D.	1119	0.243	0.295	0.518	0.211	0.001	0.001
N.D.	1124	0.051	0.085	2.398	0.001	0.001	0.001
N.D.	1131	0.967	0.085	1.069	2.139	0.001	0.001
C10H16O	1135	1.013	1.247	2.261	0.040	0.001	0.001
C10H14O??	1155	0.482	0.422	3.392	1.072	0.001	0.001
C10H16O	1156	0.743	0.001	1.203	1.903	0.001	0.001
N.D.	1159	0.699	0.958	0.023	0.030	0.001	0.001
terpinén-1-ol-4	1175	9.374	2.014	7.142	1.663	0.032	0.100
myrténol-(+)	1181	0.388	0.424	3.358	0.921	0.001	0.001
N.D.	1185	0.569	0.204	0.785	1.439	0.001	0.180
N.D.	1187	0.933	0.128	3.632	0.496	0.001	0.001
myrténal	1190	0.880	0.883	0.922	0.583	0.001	0.001
myrténol-(-)	1192	0.001	0.245	0.021	0.001	0.001	0.001
C10H16O	1196	0.162	0.142	0.001	0.001	0.001	0.001
N.D.	1212	0.001	0.044	0.243	0.001	0.001	0.001
N.D.	1223	0.057	0.234	0.569	0.001	0.001	0.162
C10H16O	1225	0.085	0.093	0.194	0.115	0.001	0.001
cuminaldéhyde	1235	0.174	0.151	0.820	1.167	0.001	0.001
N.D.	1241	0.034	0.071	0.045	0.001	0.001	0.001
acétate de bornyle	1284	1.174	2.087	2.701	2.430	0.721	0.465
anéthole(trans)??	1287	1.237	0.068	1.008	0.434	0.001	0.001
N.D.	1326	0.100	0.124	0.194	0.262	0.059	0.001
ledol??	1390	0.162	0.272	0.458	0.923	1.800	1.773
β-caryophyllène	1412	0.001	0.012	1.577	1.210	2.725	4.206
α-humulène	1447	0.037	0.127	1.964	5.166	11.564	17.449
N.D.	1472	0.291	0.366	0.084	1.243	0.001	0.001
germacrène-D	1478	0.174	0.231	1.118	3.617	2.077	3.263
α-sélinène	1482	3.791	7.188	3.271	4.919	3.586	6.483
β-sélinène	1490	1.428	0.286	1.730	6.676	6.926	12.574
C15H20O	1491	0.697	4.102	0.785	1.362	3.887	3.141
α-farnésène	1500	0.461	1.020	0.457	1.194	1.609	2.036
δ-cadinène??	1522	0.892	1.354	0.001	0.238	8.758	2.428
g-élémane	1554	0.151	0.254	4.086	8.352	14.834	18.431
C15H24	1603	0.295	0.138	1.510	1.123	2.009	1.399
N.D.	1688	0.029	0.038	1.346	1.795	3.295	2.693
germacrone	1691	0.385	0.333	1.110	0.551	13.758	2.345
C15H20O	1713	0.001	0.019	0.761	0.489	0.232	0.266
N.D.	1720	1.026	0.760	0.001	0.250	0.080	0.001
C15H20O	1752	0.029	0.025	1.492	0.613	0.896	0.474
C15H22O (cétone ?)	1783	4.021	2.641	3.145	1.782	0.283	0.367

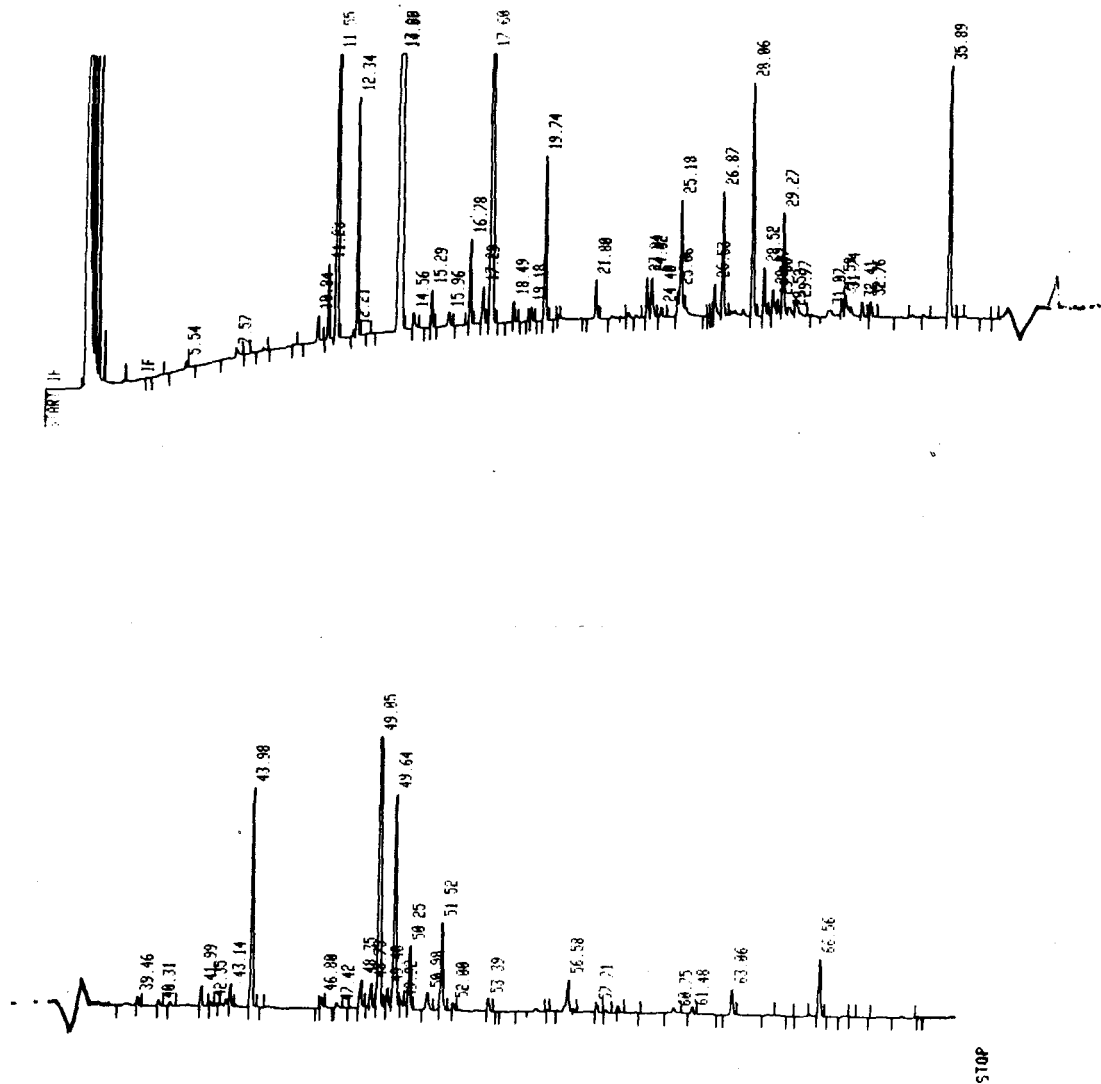
RAPPORT D'ANALYSE.
COMPARAISON ENTRE L'HUILE ESSENTIELLE
DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS
ET L'EXTRACTION DES EAUX RÉSIDUELLES
DE SON EXTRACTION.

Nom de l'espèce végétale: <i>Ledum groenlandicum</i> Retszius; thé du Labrador	Rendement à sec	0.29 %	Caractéristiques physiques → Indice de réfraction : 0 Coloration : 0 Masse volumique : 0 Pouvoir rotatoire : 0 Remarques → L'huile ess. est dissoute dans l'hexane Comparaison de l'huile brute et de l'extraction des eaux résiduelles
	Rendement humide	0.27 %	
	Mises à jour		
	90/8/27	0 0 0	
No. Echantillon - "La Sève" LG89/08/05PE58* Origine géographique: Lac Simoncouche, Saguenay Québec (Canada).	Chromatographie →		
	D85	Spcwx	
	Dilution :	0 0	
	Analyses: 89/10/13	0	
Analyste :		Francine Belleau	

L689/08/05PE58	IR	IK	% DBS	% DBS	IK	IR	L689/08/05PE58*
tricyclène	10.64	918	0.168	0.044	920	10.75	tricyclène
--thujène	11.04	925	0.735	0.117	927	11.14	--thujène
--pinène	11.34	931	6.577	1.003	933	11.45	--pinène
camphène	12.13	945	2.066	0.295	947	12.24	camphène
sabinène	13.76	971	36.262	5.070	972	13.86	sabinène
β-pinène	13.85	972	4.188	0.713	974	13.96	β-pinène
myrcène	15.06	990	0.748	0.107	991	15.18	myrcène
--phellandrène	15.80	999	0.001	0.146	994	15.41	--phellandrène
--terpinène	16.64	1013	0.001	0.339	1014	16.67	--terpinène
p-cymène	17.05	1020	5.530	0.282	1022	17.17	p-cymène
limonène + β-phellandrène	17.34	1025	1.437	0.272	1027	17.46	limonène + β-phellandrène
β-ocimène (cis)	18.24	1038	0.180	0.088	1040	18.36	β-ocimène (cis)
β-ocimène (trans)	19.02	1050	0.001	0.001	1050	19.02	β-ocimène (trans)
g-terpinène	19.48	1056	0.334	0.826	1058	19.61	g-terpinène
terpinolène	21.54	1084	0.134	0.172	1085	21.67	terpinolène
C10H16	23.79	1114	0.140	13.555	1113	23.68	C10H16
C10H16	24.12	1119	0.427	1.311	1116	23.91	C10H16
C10H180	24.41	1124	0.001	0.355	1122	24.26	C10H180
N.D.	24.89	1131	2.649	0.203	1130	24.81	N.D.
C10H140	25.21	1136	0.001	15.453	1133	25.04	C10H140
N.D.	26.25	1150	0.845	0.682	1136	25.23	N.D.
N.D.	26.58	1155	2.582	9.964	1152	26.36	C10H160
C10H160	27.32	1165	0.001	5.471	1157	26.72	C10H160
terpinéol-4	27.77	1171	1.403	0.466	1165	27.36	N.D.
myrténol-(+) ??	28.22	1177	1.474	11.422	1173	27.92	terpinéol-4
N.D.	28.98	1186	2.976	2.095	1179	28.37	myrténol-(+) ??
myrténol ??	29.14	1188	0.778	0.758	1185	28.91	N.D.
myrténol(-) ??	29.24	1190	0.001	3.780	1188	29.13	myrténol ??
myrténol(-) ??	29.49	1193	0.001	3.806	1190	29.28	myrténol(-) ??
C10H160	29.78	1196	0.001	0.346	1194	29.60	C10H160
N.D.	31.07	1215	0.001	0.188	1199	30.03	N.D.
C10H160	31.60	1223	0.001	0.515	1213	30.95	N.D.
N.D.	31.63	1224	0.182	0.754	1223	31.55	C10H160
cuminaldéhyde	32.10	1231	2.140	0.617	1226	31.75	N.D.
N.D.	32.77	1241	0.001	1.729	1233	32.25	cuminaldéhyde
acétate de bornyle	35.58	1280	4.193	0.084	1238	32.60	N.D.
anéthole(trans)	35.83	1283	0.994	0.657	1282	35.73	acétate de bornyle
C10H140	38.59	1323	0.001	2.516	1285	35.97	anéthole(trans)
N.D.	42.82	1386	0.517	2.772	1324	38.62	C10H140
N.D.	43.15	1390	0.001	0.040	1388	42.97	N.D.
β-caryophyllène	44.44	1410	0.165	0.001	1390	43.15	N.D.
--humulène	46.62	1445	0.714	0.001	1410	44.44	β-caryophyllène
germacrène-D	48.35	1471	0.001	0.141	1447	46.78	--humulène
N.D.	48.69	1477	0.001	0.001	1471	48.35	germacrène-D
--sélinène	48.71	1477	11.252	0.001	1477	48.69	N.D.
β-sélinène	49.30	1486	3.026	1.270	1479	48.87	--sélinène
C15H200	49.54	1489	0.200	0.406	1488	49.46	β-sélinène
--farnésène ???	49.91	1495	0.169	0.001	1489	49.54	C15H200
δ-cadinène	50.51	1504	0.001	0.058	1497	50.07	--farnésène ???
g-élémane ou germacrène-B ??	53.05	1547	0.337	0.001	1504	50.51	δ-cadinène
C15H24	56.14	1597	0.075	0.161	1550	53.21	g-élémane ou germacrène-B ??
N.D.	57.27	1617	0.001	0.001	1597	56.14	C15H24
N.D.	57.56	1623	0.001	0.001	1623	57.56	N.D.
N.D.	58.52	1640	0.096	0.001	1640	58.52	N.D.
C15H200	61.13	1684	0.379	0.001	1684	61.13	C15H200
germacrone	61.86	1697	0.274	0.001	1697	61.86	germacrone
N.D.	62.71	1712	0.849	0.223	1715	62.87	N.D.
C15H240	62.84	1715	0.001	0.001	1715	62.84	C15H240
C15H240	64.82	1751	0.000	0.077	1751	64.85	C15H240
C15H220 (cétone ?)	66.20	1775	1.947	1.364	1778	66.36	C15H220 (cétone ?)
		Somme	99.162	92.681	Somme		

ANNEXE IX**CHROMATOGRAMMES**

Analyses sur CPGCC-DB5 de LG89/07/03PE2B (chromatogramme).^[1]



[1] Pour la correspondance des temps de rétention (Tr) et des composés majeurs correspondants se référer aux tableaux 8 (p.50) et 9 (p.51) sous les valeurs pour DB5. L'annexe II présente (p.98) le rapport d'analyse de cette extraction du 3 juillet 1989.

Analyses sur CPGCC-DB5 de LG89/07/03PE2B (liste des Tr).^[1]

RUN # 129

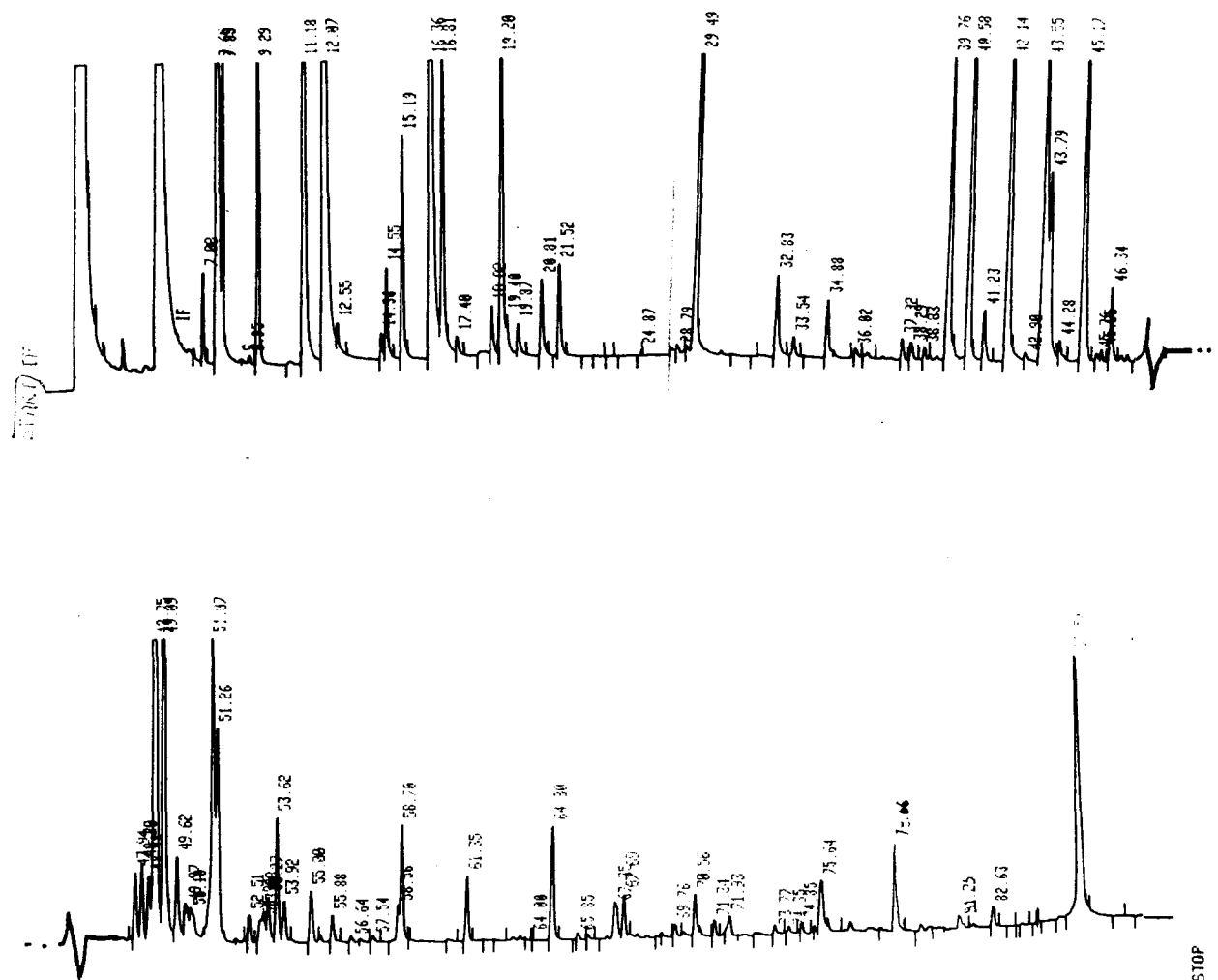
JUL/26/90 08:34:51

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
5.54	842	PB	0.012	0.008	
7.57	5496	PB	0.054	0.054	
10.84	15861	PB	0.056	0.155	
11.23	47057	PV	0.057	0.460	
11.55	1697400	VB	0.059	16.602	
12.21	4889	BV	0.061	0.048	
12.34	159980	VB	0.061	1.565	
13.98	3260900	BV	0.067	31.894	
14.08	757010	VB	0.058	7.404	
14.56	15156	BB	0.085	0.148	
15.29	26958	PB	0.066	0.264	
15.96	15892	PB	0.097	0.155	
16.78	64406	BB	0.069	0.630	
17.29	33700	BB	0.087	0.330	
17.60	1310600	BB	0.074	12.819	
18.49	15693	BB	0.070	0.154	
19.18	11088	BB	0.070	0.109	
19.74	131130	BB	0.073	1.283	
21.00	31692	PB	0.074	0.310	
23.04	35554	BV	0.080	0.348	
24.02	44588	VB	0.102	0.436	
24.40	9233	BB	0.080	0.090	
25.06	17081	PV	0.067	0.167	
25.18	108830	VB	0.088	1.065	
26.53	30150	PP	0.090	0.295	
26.87	110310	PB	0.080	1.079	
28.06	207680	BB	0.081	2.031	
28.52	42880	PB	0.082	0.419	
28.87	31070	PV	0.104	0.304	
29.06	17843	VV	0.100	0.175	
29.27	93905	VV	0.082	0.919	
29.52	19336	VV	0.104	0.189	
29.77	26978	VB	0.138	0.264	
31.07	22519	PV	0.259	0.220	
31.59	16789	VV	0.087	0.164	
31.74	30308	VV	0.120	0.296	
32.41	14878	VB	0.084	0.146	
32.76	14882	PB	0.081	0.146	
35.89	231340	BB	0.084	2.263	
39.46	9495	BB	0.087	0.093	
40.31	7024	BB	0.091	0.069	
41.99	19735	BB	0.086	0.193	
42.35	4734	PB	0.075	0.046	
43.14	19479	BB	0.079	0.191	
43.98	204840	PB	0.085	2.004	
46.00	9827	PB	0.081	0.096	
47.42	6307	PB	0.099	0.063	
48.35	27606	PB	0.090	0.270	
48.75	23732	PB	0.088	0.232	
49.05	536010	BB	0.091	5.243	
49.40	20316	PP	0.090	0.199	
49.64	232600	PB	0.100	2.275	
49.92	3437	BB	0.051	0.034	
50.25	58598	PB	0.086	0.573	
50.98	27388	BB	0.131	0.268	
51.52	98688	BB	0.101	0.965	
52.00	8280	BB	0.088	0.081	
53.39	13466	BB	0.088	0.132	
56.58	41664	BV	0.118	0.408	
57.71	10416	BB	0.089	0.102	
60.75	10420	PB	0.160	0.102	
61.48	9027	BB	0.100	0.088	
63.06	27732	PB	0.098	0.271	
66.56	61206	BB	0.096	0.599	

TOTAL AREA= 1.0224E+07
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

[1] Pour la correspondance des temps de rétention (Tr) et des composés majeurs correspondants se référer aux tableaux 8 (p.50) et 9 (p.51) sous les valeurs pour DB5. L'annexe II présente (p.98) le rapport d'analyse de cette extraction du 3 juillet 1989.

Analyses sur CPGCC-Spcwx de LG89/07/03PE2B(chromatogramme).[1]



[1] Pour la correspondance des temps de rétention (Tr) et des composés majeurs correspondants se référer aux tableaux 8 (p.50) et 9 (p.51) sous les valeurs pour Spcwx. L'annexe II présente (p.98) le rapport d'analyse de cette extraction du 3 juillet 1989.

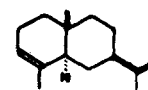
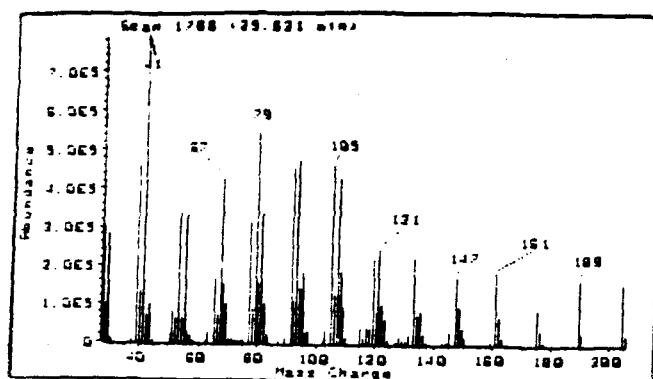
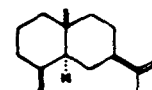
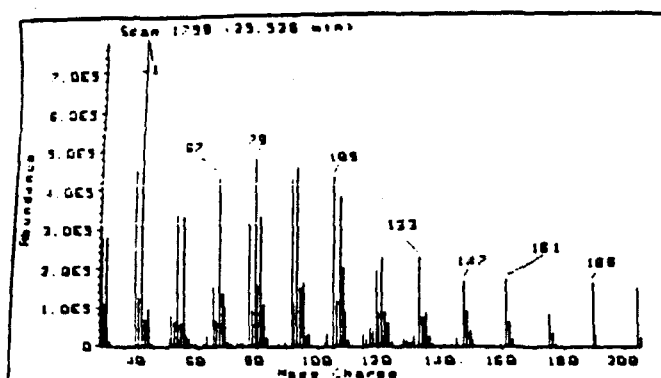
Analyses sur CPGCC-Spcwx de LG89/07/03PE2B (liste des Tr).^[1]

RUN # 38		JUL/26/90 00:33:17							
AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%				
7.08		131050	PB	0.065	0.160	47.94	176160	BV	0.120
7.65		1.3852E+07	SBB	0.073	16.903	48.20	195610	VP	0.120
7.85		323470	TBB	0.058	0.395	48.48	137450	PV	0.116
8.95		25501	BB	0.136	0.031	48.75	4349400	VB	0.117
9.29		1272800	PB	0.072	1.553	49.09	1593500	PB	0.113
11.18		6191000	PB	0.080	7.555	49.62	214150	BV	0.126
12.07		2.5122E+07	PB	0.102	30.655	49.97	117690	VV	0.172
12.55		14227	BB	0.038	0.017	50.18	134900	VP	0.223
14.36		55111	PV	0.094	0.067	51.07	1067400	PV	0.150
14.55		209510	VB	0.103	0.256	51.26	639290	VV	0.135
15.19		484630	PB	0.098	0.591	52.51	67564	BB	0.111
16.36		8748000	PB	0.091	10.676	52.96	56460	BV	0.111
16.91		963860	BB	0.097	1.954	53.08	95233	VV	0.144
17.40		38609	BB	0.106	0.047	53.27	144310	VV	0.144
18.02		111070	PB	0.104	0.136	53.62	339270	VV	0.122
19.20		1012400	BV	0.103	1.235	53.92	126110	VB	0.143
19.40		113230	VV	0.133	0.138	55.00	160340	PB	0.138
19.87		73909	VB	0.112	0.090	55.88	73893	PB	0.125
20.81		196710	PB	0.115	0.240	56.64	23312	PP	0.151
21.52		230010	PB	0.113	0.281	57.54	20590	BB	0.142
24.87		2306	PB	0.017	0.003	58.06	77041	PV	0.094
28.79		6659	PB	0.050	0.008	58.70	334570	VB	0.120
29.49		1416800	PB	0.093	1.729	61.35	171300	BB	0.117
32.83		259990	PB	0.142	0.317	64.00	2927	BB	0.016
33.54		51576	BB	0.119	0.063	64.30	328360	PB	0.129
34.88		152730	PV	0.117	0.186	65.85	20055	BB	0.125
36.02		25456	BB	0.131	0.031	67.35	140000	PV	0.177
37.92		55508	BB	0.113	0.068	67.69	110900	VB	0.120
38.29		50322	PB	0.127	0.061	69.76	37421	BB	0.132
38.83		17369	PB	0.073	0.021	70.56	116900	PV	0.124
39.76		906030	PB	0.125	1.106	71.74	42432	BB	0.116
40.58		1777500	BB	0.107	2.169	71.93	74405	BB	0.172
41.23		134600	BB	0.120	0.164	73.77	30558	PB	0.141
42.14		1607100	PB	0.113	1.961	74.35	17659	PB	0.124
42.90		25618	BP	0.151	0.031	74.65	26835	BB	0.121
43.15		1378100	PV	0.166	1.682	75.64	213730	VV	0.185
43.79		643870	VB	0.154	0.786	78.66	275060	PB	0.142
44.28		44523	BB	0.120	0.054	81.25	53441	PB	0.183
45.17		1229800	BB	0.134	1.501	82.63	58551	BB	0.134
45.76		19702	PV	0.107	0.024	88.54	973190	PB	0.171
45.95		30798	VB	0.111	0.038				
46.34		206510	BB	0.124	0.252				

TOTAL AREA= 6.1952E+07
MUL FACTOR= 1.0000E+00

[1] Pour la correspondance des temps de rétention (Tr) et des composés majeurs correspondants se référer aux tableaux 8 (p.50) et 9 (p.51) sous les valeurs pour Spcwx. L'annexe II présente (p.98) le rapport d'analyse de cette extraction du 3 juillet 1989.

ANNEXE X**SPECTRES DE MASSE THÉORIQUES
DE L' α - SÉLINÈNE ET DU β - SÉLINÈNE**

α -sélinène^[1](C₁₅H₂₄) α - Selinene β -sélinène^[1](C₁₅H₂₄) β - Selinene

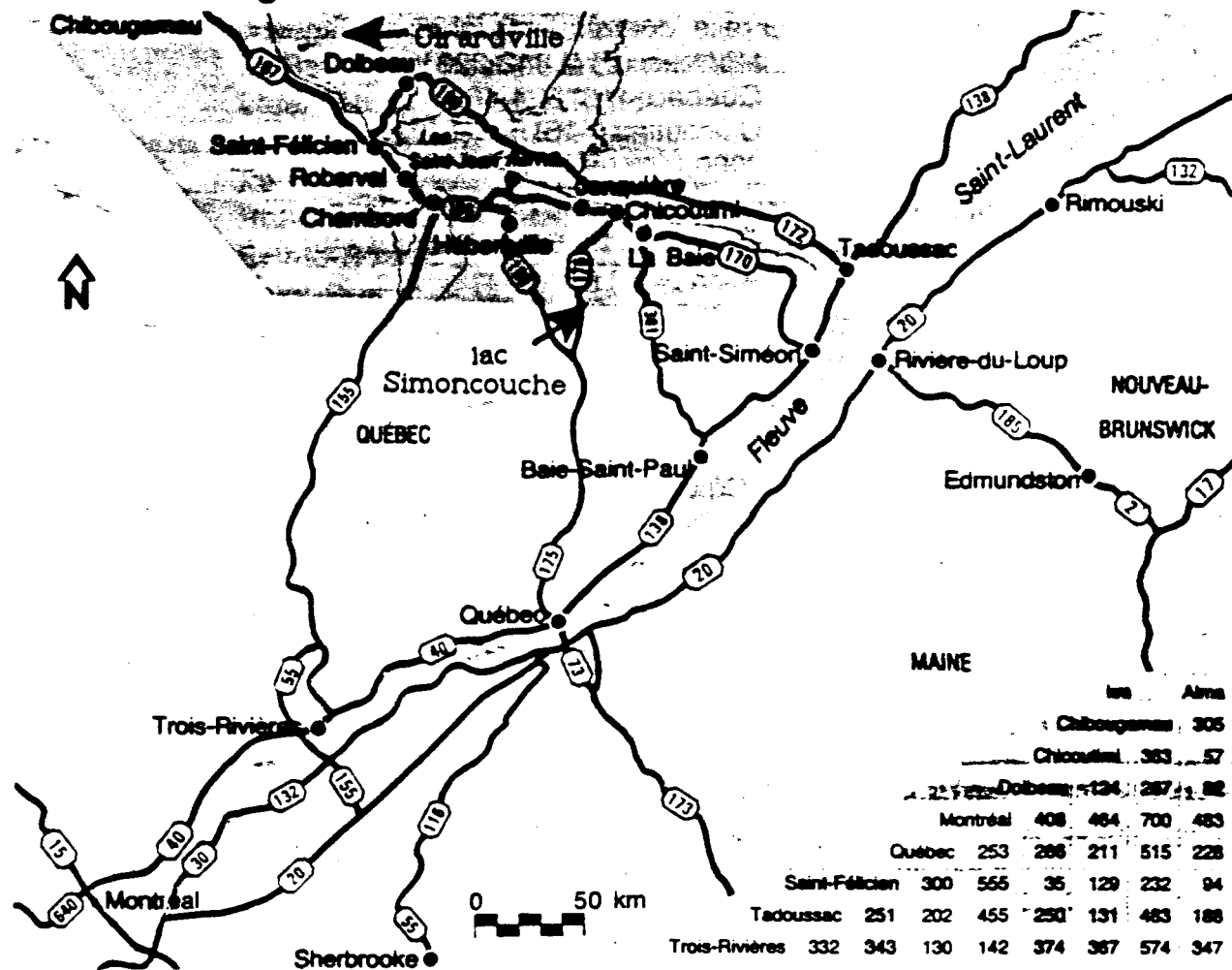
[1] Spectres de masses reproduits de Ramaswami *et al.* ⁴¹.

ANNEXE XI

**CARTES GÉOGRAPHIQUES DÉTAILLÉES
DES SITES D'ÉCHANTILLONNAGE
DE *LEDUM GROENLANDICUM* RETZIUS.**

ACCÈS À LA RÉGION DU SAGUENAY-LAC-ST-JEAN.

Accès à la région



Utilisation et le transport de détecteurs de radar sont illégaux au Québec.

CARTE DÉTAILLÉE
Région touristique du
Saguenay-Lac-St-Jean.⁵⁰

Région touristique du Saguenay – Lac-Saint-Jean



BIBLIOGRAPHIE

RÉFÉRENCES CITÉES [1]

- 1 Lawrence B.M.; Terhune, S.J.; Tattje, D.H.E.; The chemical composition of the oils of *Ledum palustre* and *Ledum groenlandicum*; *International congress of essential oils 6th* ; 1974, pages 86 (4 pages de texte non numérotés) .
- 2 La Banque Royale du Canada; L'importance de l'enseignement; *Bulletin de la Banque Royale*; Volume 70, No. 5; Sept./Oct. 1989.
- 3 Université du Québec à Chicoutimi; Maîtrise en Ressources Renouvelables, *Brochure descriptive du programme*; Département des sciences fondamentales, UQAC ; 27 avril 1988, 36 pages.
- 4 Bénichoux, R.; Michel, J.; Pajaud, D.; Guide pratique de la communication scientifique, Comment Écrire - Comment Dire ; © Gaston Lachurié Paris; 1985, 268 pages.
- 5 Fleurbec (auteur et éditeur): Plantes sauvages des lacs, rivières et tourbières, Guide d'identification Fleurbec ; © Groupe Fleurbec, Québec; 1987 , 400 pages.
- 6 Frère Marie-Victorin; Flore Laurentienne , 2ed.; © Les Presses de l'Université de Montréal ; 1964 , 925 pages.
- 7 Guenther, Ernest; The essential oils, Volume I : History-Origin in plants production-Analysis ; © Litton Educational Publishing, INC. ; 1948 , 427 pages.
- 8 Guenther, Ernest; Althausen, Darrell; The essential oils, Volume II : The constituents of essential oils ; © Litton Educational Publishing, INC. ; 1949 , 852 pages.
- 9 Guenther, Ernest ; The essential oils, Volume III : Individual essential oils of plants families. *Rutaceae*, and *Labiatae* ; © Litton Educational Publishing, INC. ; 1949 , 777 pages.
- 10 Guenther, Ernest ; The essential oils, Volume IV : Individual essential oils of plants families. *Gramineae*, *Lauraceae*, *Bursraceae*, *Myrtaceae*, *Umbelliferae*, and *Geraniaceae*; © Litton Educational Publishing, INC. ; 1950 , 752 pages.

[1] Les références qui apparaissent sous cette rubrique sont celles qui ont été directement citées dans ce mémoire.

- 11 Guenther, Ernest ; The essential oils, Volume V : Individual essential oils of plants families. *Rosaceae, myristicaceae, Zingiberaceae, Piperaceae, Anacardiaceae, Santalaceae and Myoporaceae, Zygophyllaceae, Leguminosae, Hamamelidaceae, Dipterocarpaceae, Anaonaceae, Oleaceae, Amaryllidaceae, Rubiaceae, Magnoliaceae,, Caprifoliaceae, Violaceae, Resedaceae, Saxifragaceae, Caryophyllaceae, Primulaceae, Tiliaceae ,and Compositae* ;© Litton Educational Publishing,INC.;1952 , 507 pages.
- 12 Guenther, Ernest ; The essential oils, Volume VI : Individual essential oils of plants families.
Ericaceae,Betulaceae,Valerianaceae,Verbenaceae,Cistaceae,Cruciferae, Liliaceae,Iridaceae,Araceae,Palmae,Cyperaceae,Moraceae,Aristolochia ceae,Chenopodiaceae,Ranunculaceae,Euphorbiaceae,Malvaceae,Usnea ceae,Podocarpaceae,Pinaceae,Taxodiaceae,and Cupressaceae ;© Litton Educational Publishing, INC. ;1952 , 481 pages.
- 13 Sandra, P.; Bicchi, C., ed.; Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis ;© Dr Alfred Huethig Verlag Heidelberg; Basel; New York; 1987 , 435 pages.
- 14 Collin,G.J.;Jean,F.I.;Évaluation du potentiel d'une variété nordique d'estragon *Artemisia dracunculus* L.; Rapport remis dans le cadre de l'Entente auxiliaire Canada-Québec sur le développement Agro-alimentaire (réf.: # 1A1-40890200-080); 1990, 50 pages .
- 15 Jennings, Walter; Gas Chromatography with Glass Capillary Columns,2nd Ed; © Academic Press INC.; 1980, 320 pages.
- 16 McNair, H.M.; Bonellei,E.J.; Basic Gas Chromatography; *Varian instrument division offices* ; © 1968, 306 pages.
- 17 Hewlett-Packard Co.;Chromatographe en phase gazeuse, 5890A. Manuel de référence ; Volume I & II ; © Hewlett-Packard ,1987 .
- 18 Freeman,R.R.; High Resolution Gas Chromatography , Second edition ; © Hewlett-Packard ; 1981 ,197 pages.
- 19 Constantin, E.; Schnell, A.; Spectrométrie de masse , Principes et applications ; © Techniques et Documentation (Lavoisier); 1986, 151 pages.
- 20 Willard, H.H.; Merrit, L.L.; Dean, J.A.; Instrumental methods of analysis, Fifth Edition; © Litton Educational Publishing, INC.; 1977.
- 21 Association française de normalisation (Afnor), Éd.; Recueil de normes françaises 1986, Huiles essentielles, 2^e édition; © Afnor ; 1986, 474 pages .
- 22 Jennings, Walter; Shibamoto,Takayuki; Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography ; © Academic Press INC.; 1980, 472 pages.

- 23 Microsoft Corporation; Microsoft ® Excel, Manuel de référence; Tableur intégrant graphiques et base de données, Version 2.2 Pour le Macintosh® d'Apple®; © Microsoft Corporation; 1989 .
- 24 Microsoft Corporation; Microsoft ® Excel, Fonctions et macros; Tableur intégrant graphiques et base de données, Version 2.2 Pour le Macintosh® d'Apple®; © Microsoft Corporation; 1989 .
- 25 Auchataire, P.; Découvrir et bien utiliser EXCEL Version 1.5 sur Macintosh ;© Editions P.S.I., France; 1989 , 397 pages.
- 26 Microsoft Corporation; Microsoft ® Word; Traitement de texte, Version 4.0 Pour le Macintosh® d'Apple®; © Microsoft Corporation; 1987-1989 .
- 27 Université du Québec à Chicoutimi; Procédure relative à la rédaction et à la présentation d'un mémoire, d'une oeuvre ou d'une thèse.; *Enseignement et recherche (Études avancées et recherche)*, UQAC ; 1990, 14 pages.
- 28 Girard,A.; Sandulesco,G.; Sur une nouvelle série de réactifs du groupe carbonyle, leur utilisation à l'extraction des substances cétoniques et à la caractérisation microchimique des aldéhydes et cétones; *Paris 11, Square de Port Royal*; pages 1095-1107, 1936.
- 29 Muñoz Collazos,S.; Soriano Ferrufino,S.; Belleau, F.; Collin,G.J.; Nouvelles huiles des Andes; *Communication*; Université du Québec à Chicoutimi,Qué G7H 2B1 Canada; 1989,10 pages.
- 30 Wheeler,Owen H.; The Girard reagents, *Department of Chemistry, University of Puerto Rico at Mayagüez, Puerto Rico*; 1961,pages 205-261.
- 31 Kingston,David G.; High Performance Liquid Chromatography of Natural Products, *Journal of Natural Products*; Vol. 42, No.3 ; mai-juin 1979, pages 237-260.
- 32 Chamblee,T.S.; Clark, B.C.Jr; Radford,T.; Iacobucci,G.A.; General method for the High-Performance Liquid Chromatographic prefractionation of essential oils and flavors mixtures for Gas Chromatographic-Mass Spectrometric analysis, Identification of new constituents in cold pressed lime oil; *Journal of chromatography*; Vol. 330 ; 1985, pages 141-151.
- 33 Morin,Ph.;Caude,M.;Richard,H.;Rosset,R.; Semipreparative separation of terpenoids from essential oils by High-Performance Liquid Chromatography and their subsequent identification by Gas Chromatography-Mass spectrometry; *Journal of chromatography*; Vol. 363 ; 1986, pages 57-69.
- 34 Strack,D.;Proksch,P.;Gülz,P.-G.; Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography of essential oils ; *z. Naturforsch. 35 c.* ; 1980, pages 675-681.

- 35 Mikhailova, N.S.; Konovolova, O.A.; Zakharov, P.I.; Rybalko, K.S.; Isolation of cyclocolorenone from the Essential Oil of *Ledum palustre* L.; *Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, No.2, Mars-Avril 1978; pp. 212-215.
- 36 Mikhailova, N.S.; Rybalko, K.S.; Scheichenko, V.I.; A study of the chemical composition the Essential Oil of *Ledum palustre* L.; *Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, No.3, Mai-Juin 1979; pp. 322-325.
- 37 Schantz, M. von; Widén K.G.; Hiltunen, R.; Structures of Some Aliphatic Monoterpenoids from Essential Oils of *Ledum palustre* L.; *Acta Chemica Scandinavica*; Volume 27, No.2, 1973; pages 551-555 .
- 38 Schantz, M. von; Hiltunen, R.; Composition of essential oils from *Ledum palustre* including the geographics races, *groenlandicum* and *decumbens* ; *Scientia Pharmaceutica* ; Volume 39, No.3, 1971; pages 137-146 .
- 39 Tattje, D.H.E.; Bos, R.; Composition of Essential Oil of *Ledum palustre*.; *Planta medica, Journal of Medicinal Plant Research*; Vol. 41, No. 3; 1981, pages 303-307 .
- 40 Ueyama, Y.; Hashimoto, S.; Nii, H.; Furukawa, K.; Constituents of the Essential Oil from *Ledum palustre* L. var. *angustum* N. Busch; *Nippon Nogeikagaku Kaishi*; Volume 63, No. 4; 1989 , pages 849-851 .
- 41 Ramaswami, S.K.; Briscese, P.; Gargiullo, R.J.; Geldern, T. von; Sesquiterpenes hydrocarbons: from Mass confusion to orderly line-up; *Flavors and Fragrances: A world Perspective*. Proceedings of the 10th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavors; © Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands; 1988, pages 951-980.
- 42 Kubeczka, K.-H.; Schultze, W.; Formacek V.; Herres, W.; New developments in essential oils analysis by Fourier-transform; *Flavors and Fragrances: A world Perspective*; © Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands; 1988, pages 931-950.
- 43 Garnero, J.; Tabacchi, R.; Exemples of Artefact Formation by Chromatographic Techniques; *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*; Sandra, P.; Bicchi, C., ed. © Dr Alfred Huethig Verlag Heidelberg; Basel; New York; 1987, pages 359 - 366.
- 44 Ognyanov, I.; Ivanov, D.; Constituents of the Bulgarian Zdravets Oil.; *Recent Develop. chem. Natur. carbon compounds*, Vol. 2, No. 47; 1967, pages 49-62 .
- 45 Pakrashi, S.C.; Ghosh Dastidar, P.P.; Chakrabarty, S.; Achari, B.; (12S)-Secoisshwaran-12-ol, a New Type of sesquiterpene from *Aristolochia indica* Linn.; *Journal of Organic Chemistry* , volume 45, No. 23; 1980, pages 4765-4767 .

- 46 Evstratova,R.I.;Kabanov,V.S.; Krylova,I.L.; Prokosheva,L.I.; Content of essential oil and of ledol in leaves of Marsh Rosemary (*Ledum palustre* L.) during different phases of vegetation; *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*; volume 12,No.11; 1978, pages 1468-1473 .
 - 47 Kabanov,V.S.;Evstratova,R.I.; A Gas Chromatographic method of determining Ledol in the essential oil, leaves and herbage of *Ledum palustre* L. ; *All-union Scientific-Research institute of Medicinal Plants, Moscow*. Traduit de Khimiya Prirodnikh Soedinenii, No.6, Nov-Déc.1978; pages 715-718.
 - 48 Hooper,S.N.; Chandler,R.F.; Herbal Remedies of the Maritime Indians: Phytosterols and Triterpenes of 67 plants; *Journal of Ethnopharmacology*,10; 1984, 181-194.
 - 49 Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill,T.C.; Spectrometric identification of organic compounds, Third edition; © John Wiley & Sons, Inc. ; 1974,.340 pages.
 - 50 Association touristique du Saguenay-Lac-St-Jean; Guide touristique, Saguenay-Lac-St-Jean,5^e édition; © Ministère du Tourisme, © ATR du Saguenay-Lac-St-Jean; 1989,84 pages.
-

RÉFÉRENCES NON-CITÉES [1]

- Bauer, K.; Garbe, D.; Common Fragrance and Flavor materials, preparation, properties and uses. ; © VCH Verlags gesellschaft ; 1985, 213 pages.
- Büchi, G.; *et al* ; Terpenes XII. The constitutions of aromadendrene, globulol, ledol and viridiflirrol ; *Tetrahedron Letters*, No.6, 1959; pages 14-19 .
- Cheseaux, Clarisse; Analyses des huiles essentielles de l'algue brune *Fucus vesiculosus* de la Côte-Nord du Saint-Laurent ; *Mémoire de maîtrise en productivité aquatique*; Université du Québec à Chicoutimi, Québec ; 1988 ,115 pages.
- Courte,J.C.; Le livre de word 3 sur Macintosh ; Logiguide, © Editions P.S.I., France; 1988, 254 pages .
- Dev,S.; Misra, R.; CRC Handbook of Terpenoids, Diterpenoids, Vol.I,II,III ; © CRC Press; 1985 .
- Dev,S.;Narula,A.P.S.,Yadav,J.S.; CRC Handbook of Terpenoids, Monoterpenoids, Vol.I,II; © CRC Press; 1982 .
- Formacek, V.;Kubeczka,K.H.; Essential oil analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy ;© Wiley Heyden Ltd.; 1982 , 373 pages.
- Hart, H.;Schuetz, R.D.; Chimie organique, Cours abrégé, Cinquième édition ; © Guérin, éditeur limitée; 1980, 419 pages .
- Hirose, Yoshio; Mass Spectra of Sesquiterpenes; Traduit par le "National translations center" de : Shitsuryo Bunseki, Volume 15; 1967; pages 162-178 .
- Johnstone, R.A.W.; Mass spectrometry for organic chemists ; © Cambridge University Press ; 1972, 174 pages .
- Koedam,von A.; The influence of hydrodistillation on the composition of coniferous oils; *Atherische ole Analytik Physiologie, Zusammens et zug*; 1982,pages 187-197.
- Lemberkovics,É.;Verzar-Petri,G.; Gas chromatographic characterization of frequently occuring sesquiterpenes in essential oils ; *Journal of Chromatography*, 318 (1985); pages 125-131 .

[1] Les références qui apparaissent sous cette rubrique sont celles qui n'ont pas été directement citées dans cette étude mais qui ont cependant été utiles lors de son élaboration.

- Lui, Joseph H.; Isolation and Analysis of Terpenoids; Cell culture and somatic cell genetics of plants, Volume I, chapitre 71; © Academic Press, Inc.; 1984, pages 637-644.
- Lussier, Gilles; La rédaction des publications scientifiques ; © Presses de l'Université du Québec ; 1984, 51 pages .
- Madhusudana Rao, J.; Analysis of essential oils by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; *Indian Perfumer*; Vol. 32, No. 1; 1988, pages 109-112.
- Masada; Analysis of Essential oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry ; © Hirokawa publishing Company, Inc.; Dist. John Wiley & Sons; 1976 , 334 pages.
- Robert, Paul; Dictionnaire alphabétique & analogique de la langue française; © Société du Nouveau litté ; 1972 , 1970 pages.
- Scherrer, Bruno; Biostatistique ; © gaëtan morin éditeur; 1984 , 850 pages.
- Simard, S.; Hachey, J.M.; Collin, G.J.; The variations of essential oil composition during the extraction process. The case of *Thuja occidentalis* L. and *Abies balsamea* Mill. *Journal of wood chemistry and technology*; Volume 8, No. 4 ; 1988, pages 561-573 .
- Swigar, A.A.; Silverstein, R.M.; Monoterpenes, Infrared, Mass Spectra, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectra, and Kovats Indices ; © Aldrich Chemical Company, Inc.; 1981, 130 pages.
- Torssell, K.B.G.; Natural Product Chemistry, A mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism; © John Wiley & Sons, Ltd.; 1983, 401 pages .
- Vernin C.; *et al.* ; La cannelle: Première partie. Analyse CPG/SM/Banque SPECMA d'huile essentielle de cannelle de Ceylan et de Chine.; *Parfums, cosmétiques, arômes*; No.93, Juin-Juillet 1990; pages 85-90.
- Weast, R.C.; CRC Handbook of Chemistry and Physics ; © CRC Press, INC.; 1974, 860 pages .
- Yaacob, K.b.; Abdullah, Che M.; Joulain, D.; Essential Oil of *Ruta graveolens* L.; *Journal of Essential Oil Research*; Volume 1, Sept./Oct.; 1989, pages 203-207 .
- (Hachette, ed.); Dictionnaire de la langue française; © Hachette 1980, © SPADEM-ADAGP; 1980; © Hachette 1991 mise à jour, 1407 pages.
-

UQAC - Chicoutimi

Décembre 1990