

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

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

**PAR
MURWANASHYAKA JEAN NÉPOMUSCÈNE
B.SC. CHEM. ENG.**

**CARACTÉRISATION DES HUILES ESSENTIELLES DU BLEUET NAIN,
Vaccinium angustifolium AITON.**

1995

©Murwanashyaka Jean Népomuscène



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.

RÉSUMÉ.

Le bleuet nain ou le *Vaccinium angustifolium* Aiton est une plante native d'Amérique du Nord. Cette espèce se retrouve principalement dans les régions nord-est des États-Unis et le sud-est du Canada.

Dans la région du Saguenay Lac-Saint-Jean, au Québec, cette plante génère des activités économiques directes et indirectes importantes. L'exploitation de cette ressource naturelle est essentiellement orientée vers l'industrie alimentaire.

Afin de caractériser le bleuet de la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean, une étude fût menée sur la composition chimique de l'huile essentielle, des extraits volatils et des aglycones de glycosides des fruits de cette plante.

L'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau a porté sur les feuilles, les bourgeons de fleurs, les fleurs, les différents stades du fruit et les racines (rhizomes). En outre, la méthode de Likens-Nickerson a été employée pour extraire les produits volatils des fleurs, des fruits verts, rouges et mûrs. L'analyse sur chromatographe en phase gazeuse (CPG) munie d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et de la spectrométrie de masse couplée à la CPG (CPG/SM), ont permis de quantifier et d'identifier les produits volatils.

Il a été remarqué que l'(E)-hex-2-éanal est le constituant majeur des feuilles et des fruits rouges avec des concentrations respectives de 28,2 % et 14,9%. Le géraniol (19,0%) est le constituant principal des bourgeons des fleurs tandis que le linalol se retrouve dans le reste des parties aériennes examinées. Il est de 7,4 % dans les feuilles, 29,5 % dans les fleurs, 18,3 % dans les fruits verts, 9,7 % dans les fruits rouges et 24,7 % dans les fruits mûrs. Enfin, l' α -terpinéol est le composé important des racines à 28,9%.

L'hydrolyse enzymatique de glycosides extraits des fruits verts et mûrs, par la β -glucosidase et la cellulase ont rendu la détermination des produits volatils liés possible. L'analyse et la séparation des aglycones volatils de glycosides de ces parties par CPG et CPG/SM ont conduit à l'identification de certains produits volatils liés des fruits. Dans les deux cas d'enzymes considérés, le nonan-2-ol (>14%) est l'aglycone majeur retrouvé dans les fruits mûrs et le 1-hydroxylinalol, le composé majeur des fruits verts.

Le rendement en huile essentielle et en aglycones volatils des différentes parties de la plante examinée, a permis d'affirmer que le *Vaccinium angustifolium* est une plante pauvre non seulement en produits volatils libres, mais aussi en produits volatils liés.



Murwanashyaka Jean Népomuscène

REMERCIEMENTS.

Il est impossible d'énumérer toutes les personnes de près ou de loin, qui n'ont cessées de témoigner leur soutien moral ou matériel à mon égard et auxquelles mes remerciements sont adressés.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier sincèrement mon directeur de recherche, le professeur François-Xavier Garneau, et mon codirecteur, le professeur Guy J. Collin, pour l'encadrement, la supervision ainsi que la patience qu'ils ont montrées lors de la recherche, de la rédaction et de la correction des textes. Je ne saurais passer sous silence, la collaboration franche de Madame France-Ida Jean et surtout de Madame Hélène Gagnon, pour leur amitié et leur aide tant technique que morale pendant les périodes difficiles qui se sont subitement produites au cours de la réalisation du présent travail. Qu'elles trouvent ici mes remerciements!

Je désire exprimer ma très haute reconnaissance à l'endroit des responsables et de tout le personnel du CRDI (Centre de recherche pour le développement international) sans lequel, mes études n'auraient pas été menées à bonne fin.

Pour terminer, je remercie de façon spéciale ma compagne de vie et mon fils, pour leur encouragement. Sans leur présence, leur patience et leur compréhension, mes études et ma vie auraient été encore plus longues et plus difficiles à vivre.

AVANT PROPOS.

**Une partie de ce travail a été présentée au 63^{ème} congrès annuel
de l'Association canadienne pour l'avancement des sciences (ACFAS),
tenu à l'Université du Québec à Chicoutimi
du 22 au 26 mai 1995.**

TABLE DES MATIÈRES.

RÉSUMÉ.....	II
REMERCIEMENTS.....	IV
AVANT PROPOS.....	V
TABLE DES MATIÈRES.....	VI
LISTES DES FIGURES.....	VIII
LISTES DES TABLEAUX.....	IX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1.1. Préambule.....	2
1.2. La biosynthèse des terpènes.....	4
1.3. La production des huiles essentielles.....	8
1.4. Les glycosides.....	9
1.5. Le but du travail.....	12
CHAPITRE 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	14
2.1. Aspect botanique et usages du <i>Vaccinium angustifolium</i> Aiton.....	15
2.2. Matériel.....	18
2.3. Analyse des produits volatils.....	19
2.3.1. Extraction par hydrodistillation.....	19
2.3.2. Extraction par Likens-Nickerson.....	22
2.3.3. Analyse semi-quantitative.....	24
2.3.4. Analyse par spectrométrie de masse.....	30
2.4. Analyse des glycosides.....	31

2.4.1. Extraction des glycosides et analyse des aglycones volatils.	31
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	35
3.1. Analyse des huiles essentielles du bleuet.....	36
3.1.1. Composition de l'huile essentielle des feuilles.....	38
3.1.2. Composition de l'huile essentielle des bourgeons de fleurs et des fleurs.....	43
3.1.3. La composition de l'huile essentielle des fruits verts.	47
3.1.4 Identification de l'huile essentielle des fruits rouges.....	50
3.1.5 Composition de l'huile essentielle des fruits mûrs.	53
3.1.6 Composition de l'huile essentielle des racines.	56
3.2. Analyse semi-quantitative des huiles essentielles.....	59
3.3. Analyse semi-quantitative des produits volatils.....	62
3.4. Analyse qualitative d'aglycones volatils des glycosides.....	69
3.5. Analyse semi-quantitative des aglycones volatils.....	70
CONCLUSION	75
BIBLIOGRAPHIE	78
ANNEXES	88

LISTES DES FIGURES.

Figure 1: La biosynthèse des terpènes (Croteau, 1987).	7
Figure 2: Les hétérosides terpéniques.	11
Figure 3: L'espèce <i>Vaccinium angustifolium</i>	17
Figure 4: Le système d'entraînement à la vapeur d'eau.....	21
Figure 5 : Système de distillation-extraction (Likens et al., 1964)	23
Figure 6: Schéma d'extraction des glycosides.....	33
Figure 7: Quelques structures des composés de l'huile essentielle du bleuet.	37
Figure 8: Composition de différentes parties du bleuet.	60
Figure 9 : Processus de l'activité lipoxygénique (Slusarenko et al., 1993).	67
Figure 10: Structures de quelques aglycones.	73

LISTES DES TABLEAUX.

Tableau 1: Conditions d'analyse de la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse.....	26
Tableau 2: La composition qualitative de l'huile essentielle des feuilles.	40
Tableau 3: Composition de l'huile essentielle des bourgeons de fleurs.	43
Tableau 4: Composition de l'huile essentielle des fleurs du bleuet nain.	45
Tableau 5: La composition de l'huile essentielle des fruits verts du bleuet.....	48
Tableau 6: La composition de l'huile essentielle des fruits rouges.	51
Tableau 7: La composition de l'huile essentielle des fruits mûrs.....	55
Tableau 8: La composition de l'huile essentielle des racines.	57
Tableau 9: La composition de différentes parties du bleuet nain.....	61
Tableau 10: Composition des huiles essentielles (H.E.) et des extraits au Lickens-Nickerson (L.N.).....	63
Tableau 11: Les composés de l'activité lipoxygénase.....	66
Tableau 12: Rendement en huiles essentielles.	68
Tableau 13: Composition quantitative et comparative des aglycones de glycosides et des huiles essentielles extraits des fruits.....	71
Tableau 14: Rendement en aglycones volatils des glycosides.	74

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1. Préambule

L'homme préhistorique, qui avait très peu de moyens, devait se nourrir des produits de cueillette et de la chasse. En assimilant la flore locale, il a découvert les plantes utiles et indispensables pour survivre. Ce régime, essentiellement végétarien, était le berceau d'utilisation des produits naturels. À cette époque, bien que les huiles essentielles ne soient pas signalées nommément, les plantes aromatiques étaient largement employées.

Les huiles essentielles sont traditionnellement utilisées pour des préparations des industries alimentaires (huile de citron, de menthe, de girofle), des industries cosmétiques et hygiéniques (rose, géranium, lavande), des industries pharmaceutiques et médicinales (eucalyptus, ail). L'homéopathie et l'aromathérapie sont des exemples courants d'usage d'huiles essentielles en médecine douce, et leur popularité s'est accrue d'une façon considérable ces dernières années (International Trade Centre, 1993). Le mode d'action des huiles essentielles et des produits odorants se partage entre deux principes théoriques diamétralement opposés: la théorie d'action réflexive et la théorie systémique. La première soutient que l'odeur d'un produit apporte l'effet désiré en créant des sensations agréables au niveau des voies olfactives qui les transmettent au cerveau et de là, atteint le système lobaire responsable des émotions et des sensations comme l'anxiété, l'appétit, la peur... La deuxième théorie suppose que les molécules des produits odorants en se mettant en contact avec les cellules vivantes, apportent les effets prétendus de ces molécules (Buchbauer, 1993). Les consommateurs perçoivent les produits naturels comme ayant des

propriétés pouvant améliorer la santé humaine et sans danger. Bien que cette dernière hypothèse ne soit pas toujours évidente, les huiles essentielles d'origine naturelle sont en demande continue. Les produits des parfumeries extraits des produits naturels sont directement concurrencés par les composés artificiels de synthèse. Ces derniers qui se doivent d'être identiques, sont dépourvus du caractère naturel et présentent souvent une qualité olfactive faible. Malgré leurs coûts de production moins élevés, leur bonne qualité et leurs prix stables sur le marché, ils sont loin de remplacer des huiles essentielles d'origine naturelle (International Trade Centre, 1993).

Les huiles essentielles se retrouvent dans toutes les parties de la plante (écorces, racines, feuilles, fleurs et fruits) et dans toutes les régions climatiques du globe (Guenther, 1948). Les facteurs environnementaux comme la température, l'irradiance et la photopériode peuvent jouer un rôle primordial sur la qualité et la quantité de l'huile essentielle (Yamaura *et al.*, 1989). Les matières nutritives indispensables à la croissance de la plante, l'eau, les éléments minéraux et l'azote jouent également sur la composition chimique et la qualité de l'huile essentielle (Rajeswara *et al.*, 1990). En général, aussi longtemps que la chimiovariété appropriée croît, le rendement maximal en huile peut être atteint en ajustant les éléments nutritifs pour optimiser la production de la biomasse, la récolte de la matière végétale pouvant coïncider avec la concentration maximale d'un composé recherché dans la plante (Hay *et al.*, 1993).

1.2. La biosynthèse des terpènes.

Les terpènes constituent le plus grand ensemble des métabolites secondaires des végétaux (Brunéton, 1993). Les huiles essentielles qui n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs et chez certains champignons où elles sont stockées dans toutes les parties des végétaux (fleurs, feuilles, écorces, racines, rhizomes, fruits et graines), sont principalement composées des terpènes. Si tous les organes d'une même espèce peuvent renfermer une huile essentielle, la composition de cette dernière peut varier selon sa localisation.

Les rôles biologiques des terpènes et des huiles essentielles sont souvent obscurs (Slusarenko *et al.*, 1993), il est toutefois vraisemblable, qu'ils jouent un rôle écologique dans les interactions végétales, végétale-animales et pourraient même constituer des supports de communication par des transferts de messages biologiques sélectifs (Brunéton, 1993). En effet, les huiles essentielles contribuent à l'équilibre des écosystèmes, attirent les abeilles et des insectes responsables de la pollinisation, protègent les végétaux contre les herbivores et les rongeurs, possèdent des propriétés antifongiques, antibactériennes, allopathiques dans les régions arides et peuvent servir de solvants bioactifs des composés lipophiles (Hay *et al.*, 1993).

Les huiles essentielles non seulement sont des mélanges complexes de constituants hétérogènes, elles appartiennent de façon exclusive à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes, le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe

aromatique et aliphatique (alcanes, alcènes, alcénols, phénols etc...). Dans chaque groupe de terpènes, un précurseur unique conduit aux différents constituants connus, par une succession de réactions classiques (Kurt, 1983). Les plus connus de ces produits sont les monoterpènes qui répondent à la formule brute de $C_{10}H_{16}$, les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) et les diterpènes ($C_{20}H_{32}$). Les monoterpènes et les sesquiterpènes se retrouvent presque toujours dans les huiles essentielles sous forme acyclique, monocyclique ou bicyclique avec l'existence de nombreuses molécules fonctionnalisées (alcools, aldéhydes, cétones, esters, éthers, peroxydes).

La biosynthèse des terpènes est initialisée par la formation des unités à cinq atomes de carbones (C_5) ou isoprènes actifs, la formation de l'acéto-acétate et la condensation aldolique avec une molécule d'acétyl-coenzyme A (Fig.1). La réaction se produit en présence du coenzyme A synthase et du CoA réductase, pour former l'acide 3R-mévalonique (MVA). La conversion de MVA en structures hémiterpéniques est réalisée en trois phosphorylations successives, permettant d'introduire le groupe pyrophosphate, dont l'élimination conduit à la formation du pyrophosphate d'isopentényle (IPP) et du pyrophosphate de diméthylallyle (DMAPP), deux isomères.

La condensation de ces deux unités aboutit à la formation du pyrophosphate de géranyle, le précurseur le plus probable des monoterpènes acycliques, tandis que son isomère *cis*, le pyrophosphate de néryle aboutit aux monoterpènes cycliques (figure 1). La condensation du pyrophosphate de géranyle avec une molécule de pyrophosphate

d'isopentényle permet d'obtenir le pyrosphosphate de *trans* farnésyle, qui est le précurseur des sesquiterpènes. Les réactions se terminent soit par formation d'hydrocarbures soit par addition d'un nucléophile tel que l'eau et donc formation d'un alcool. L'oxydation et l'estérification de ce dernier donnent naissance aux multiples cétones et acétates connus dans la gamme d'huiles essentielles.

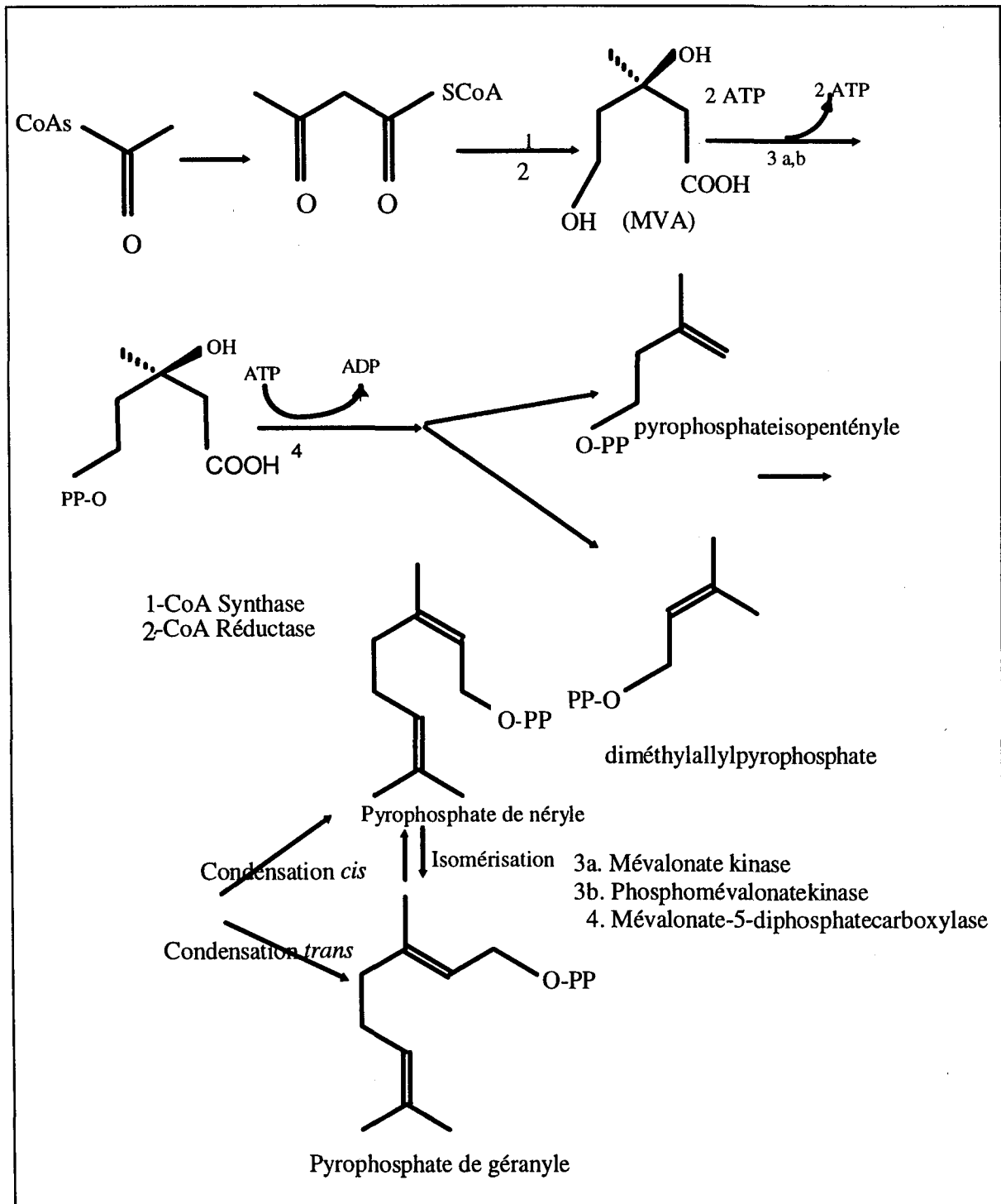


Figure 1: La biosynthèse des terpènes (Croteau, 1987).

1.3. La production des huiles essentielles.

La principale technique de production des huiles essentielles est la codistillation avec l'eau dont les principales variantes technologiques sont les suivantes: l'hydrodistillation ou la distillation à la vapeur d'eau consiste à immerger la matière végétale dans l'eau qui est ensuite portée à ébullition. En dépit d'avantages apparents (efficacité d'extraction), l'entraînement à la vapeur d'eau à pression atmosphérique est une méthode susceptible d'introduire de nombreux artefacts (Brunéton, 1993). Pendant l'hydrodistillation, l'eau, l'acidité et la température peuvent provoquer la formation de produits indésirables voire même la destruction des produits labiles, sans oublier des réarrangements que peuvent subir ces produits (Lawrence, 1976). Quand la distillation à la vapeur saturée est effectuée, le matériel végétal est supporté par une plaque perforée située à une certaine distance au dessus du fond rempli d'eau. Le matériel végétal est en contact avec la vapeur d'eau saturée, mais pas en contact avec l'eau bouillante. Cette méthode peut altérer la qualité des produits, à cause de la surpression qui parfois règne à l'intérieur du système (Richard *et al.*, 1992).

Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière au dessous de la matière végétale contenue dans un alambic. À son passage, la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle des plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au niveau laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a

pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts (Collin *et al.*, 1992).

1.4. Les glycosides.

L'orientation actuelle des industries agro-alimentaires, cosmétologiques implique un recours croissant à l'aromatologie. Les feuilles, les fruits et les fleurs des plantes aromatiques constituent les principales sources des produits naturels. À côté de cette source traditionnelle, le développement des technologies que représentent les formes liées des produits naturels ou les glycosides, offre des opportunités de production des substances odorantes. Les glycosides précurseurs d'arômes qui ne sont pas obtenus par la méthode classique d'entraînement à la vapeur, ont été examinés dans les fruits mûrs et verts du *Vaccinium angustifolium*.

Les glycosides sont des hétérosides qui après l'hydrolyse se dédoublent en un ou plusieurs oses et une substance non glucidique, l'aglycone. La nature de la liaison glucidique des hétérosides signifie que l'aglycone est lié au glucose sous forme β -D-glucopyranoside, et ceci dans 80% des cas observés dans la nature (Stahl-Biskup, 1987) et autres sucres (figure 2).

Les aglycones sont formés de composés volatils divers; des monoterpènes acycliques ou cycliques, des composés aromatiques et des molécules norisoprénoïdiques à 13 atomes de carbones et des sesquiterpènes (Stahl-Biskup *et al.*, 1993).

Le rôle des glycosides monoterpéniques est à ce jour mal défini (Stahl-Biskup, 1987), mais quelques hypothèses ont été émises quant aux rôles joués par ceux-ci; certains considèrent qu'ils joueraient un rôle d'intermédiaire dans la biosynthèse terpénique (Stahl-Biskup, 1987). Les monoterpènes glycosides seraient également une forme d'accumulation dans les tissus non différenciés et en même temps une forme de transport vers les tissus différenciés, serviraient de transport dans le métabolisme des monoterpènes et dans la synthèse de la paroi cellulaire (Stahl-Biskup, 1987; Doneche, 1993).

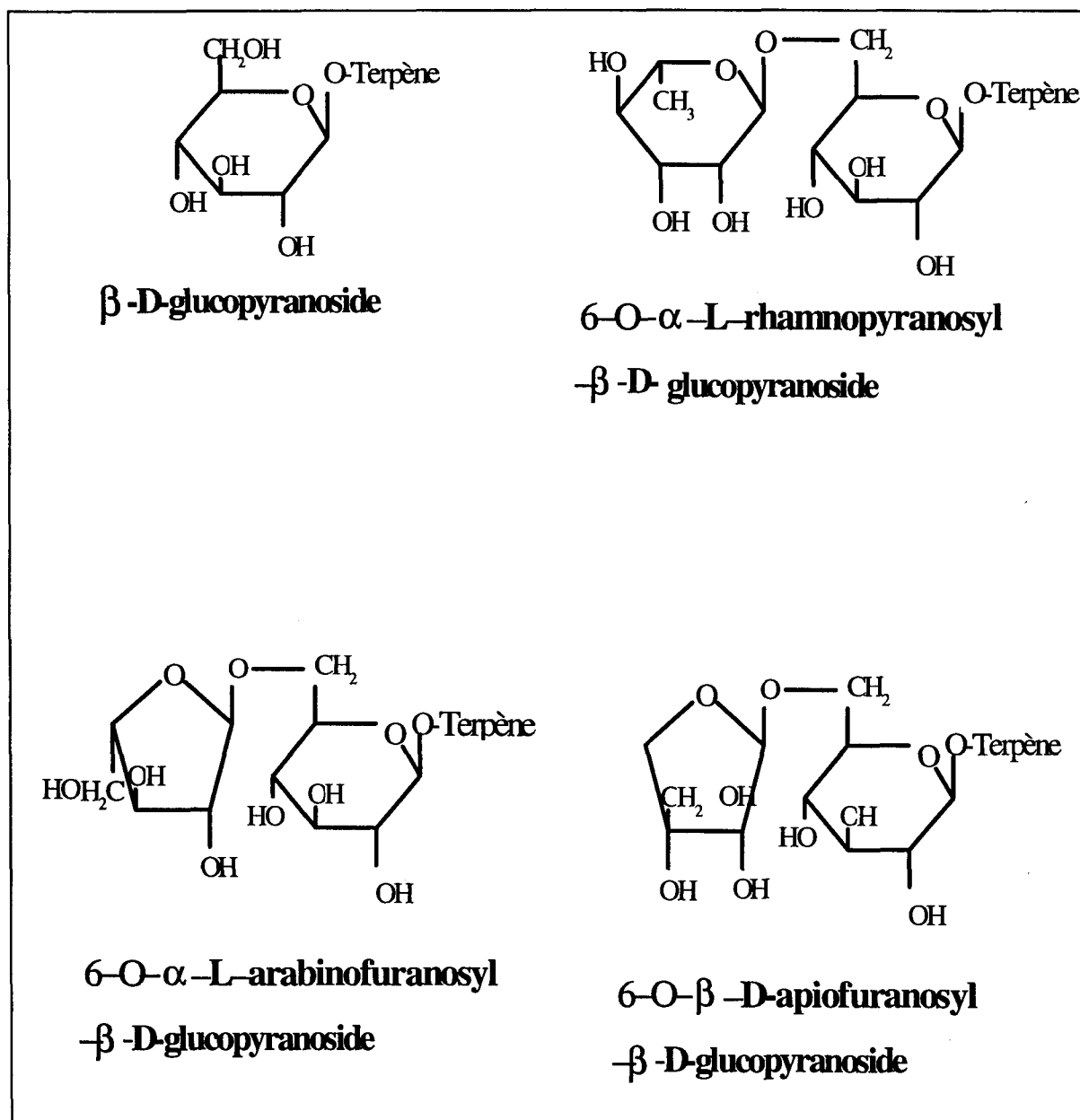


Figure 2: Les hétérosides terpéniques.

Les aglycones non seulement se retrouvent dans la partie aérienne de la plante, mais aussi dans les fruits, les racines et les pétales de plusieurs plantes (Stahl-Biskup, 1993). Les glycosides ayant été identifiés dans plusieurs fruits (Christen *et al.*, 1994; Stahl-Biskup, 1993), l'analyse des aglycones volatils dans les fruits vise les objectifs tant pratiques et appliqués car la connaissance parfaite de ces arômes contribue à la bonne compréhension de l'arôme et la saveur des fruits, des jus et des vins.

1.5. Le but du travail.

Ce travail a porté sur les racines, les feuilles, les bourgeons, les fleurs et les différents stades de développement du fruit à savoir les fruits verts, rouges et mûrs du *Vaccinium angustifolium* Ait (Bleuet). Les aglycones de glycosides volatils des fruits verts et mûrs sont obtenus par hydrolyse enzymatique en utilisant la cellulase et la β -glucosidase pendant l'hydrolyse enzymatique.

La méthodologie est basée sur l'extraction, l'identification des produits volatils du bleuet par les différents procédés, et l'analyse des glycosides des fruits mûrs et verts. À la lumière de ce qui est connu, aucune étude n'aurait été réalisée sur les produits volatils des autres parties de la plante.

Les objectifs de ce travail consistaient à:

1. Caractériser les huiles essentielles des différentes parties du *Vaccinium angustifolium* Ait.,
2. Caractériser les produits volatils des fruits par la méthode de Likens-Nickerson,
3. Caractériser la partie aglyconique de glycosides des fruits.

CHAPITRE 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1. Aspect botanique et usages du *Vaccinium angustifolium* Aiton.

Le *Vaccinium angustifolium* Ait. est une espèce du genre *Vaccinium* Linnaeus (L.) de la famille des Ericacées (Marie-Victorin, 1964). Cette famille comprend 90 genres et 1500 espèces dont 400 seulement sont du genre *Vaccinium* L. et réparties sur les cinq continents. Près de deux tiers des espèces répertoriées au monde sont en Malaisie, 70 en Asie du sud-est, 19 au Japon, 5 en Asie pacifique, 5 en Afrique, 6 en Europe, 25 en Amérique latine et 26 en Amérique du nord (Kloct, 1988). Le *Vaccinium angustifolium*, répandu en Amérique du nord, est un arbuste dressé de petite taille, avec des rhizomes, formant une colonie dense et extensive.

On dénombre quinze espèces de *Vaccinium* (V.) sauvages à cheval sur les territoires des États-Unis et du Canada: *V. uliginosum*, *V. myrtilloïdes*, *V. boréale*, *V. myrtillus*, *V. oxycoccus*, *V. vitis-idaea*, *V. angustifolium*, *V. caespitosum*, *V. ovalifolium*, *V. scoparium*, *V. deliciosum*, *V. macrocarpon*, *V. ovatum*, *V. membranaceum* et *V. parvifolium* S. Aux États-Unis seulement onze sont comptées: *V. geminiflorum*, *V. colimbosum*, *V. stamineum*, *V. tenellum* Ait., *V. pallidum*, *V. erythrocarpon*, *V. craddifolium*, *V. arboreum*, *V. darovii*, *V. myrsinites* et *V. hirsutum*.

Le *Vaccinium angustifolium* Aiton, est connu sous les appellations de bleuet de Pennsylvanie et de bleuet nain. C'est un petit arbrisseau de 9-27 cm de hauteur, dont la densité par mètre carré peut atteindre 278 ± 165 tiges. Son habitat est très souvent les sols sablonneux, acides et tourbeux. La largeur de ces feuilles peut atteindre 11 ± 5 mm. Il se localise entre 38° à 57° latitude Nord et 53° et 98° longitude Ouest. Au Canada, le bleuet se retrouve principalement au Québec dans la région du Saguenay Lac-Saint-Jean et au Nouveau-Brunswick; aux États-Unis, il est aussi en abondance dans la région de Maine (Kloct, 1988).

Plusieurs travaux, de valeur agronomique, ont été effectués sur les espèces nord-

américaines (Ismail, 1969; Kloct, 1988; Eck, 1988; Lemieux *et al.*, 1991). Cependant, le manque de travaux à caractère chimique ne permet pas de caractériser les différentes espèces de *Vaccinium*, a tout le moins sur le plan de la chimiotaxonomie (Parliment *et al.*, 1975; Gagnon *et al.*, 1989).

À l'exception du *Vaccinium arboreum*, tous les fruits du genre *Vaccinium* Linæus sont comestibles. Les Inuits du Labrador utilisaient les fruits *Vaccinium oxycoccus* pour confectionner les mets préférés (Kloct, 1988).

Le principal débouché des fruits agréables du *Vaccinium angustifolium* est l'alimentation. Depuis longtemps, le fruit mûr du *Vaccinium angustifolium* est connu en alimentation (Kloct, 1988). Il est consommé sous forme fraîche en pâtisserie (la tarte au bleuet, le chocolat au bleuet...) ou utilisé dans la fabrication d'apéritifs. La faible concentration en arôme du fruit a été signalée (Gagnon *et al.*, 1989) et cela nous a motivé l'examen des huiles essentielles et les produits volatils des autres parties de la plante.

Dans le domaine médical, Kalt *et al.* (1994), dans son rapport produit en 1994 sur les produits pharmaceutiques extraits du genre *Vaccinium*, mentionne que la quasi-totalité des médicaments ou des formulations pharmaceutiques (183 sur 184) proviennent du *Vaccinium myrtillus*. Dans la plupart des cas, des anthocyanines sont à la base de formulations médicamenteuses. À cause de la grosseur généralement petite du fruit, la quantité de ces substances sont deux ou trois fois plus que celle retrouvée chez d'autres espèces de *Vaccinium*. Ainsi, en considérant le profil des anthocyanes, l'auteur du rapport mentionne que les extraits du fruits de bleuet pourraient être aussi efficaces que ceux du *Vaccinium myrtillus* (Kalt *et al.*, 1994).

En médecine traditionnelle, les autochtones trempaient différentes parties du *Vaccinium angustifolium*: les feuilles, les fleurs et/ou les rhizomes dans l'eau chaude, les infusions, étaient consommées pour leurs propriétés curatives. Ces tisanes étaient utilisées

pour la purification du sang, contre les coliques chez les enfants, comme fortifiant, comme diurétique et lors d'une fausse couche (Black, 1980). L'usage traditionnel du *Vaccinium angustifolium* a cédé la place à la médecine moderne technologique.



Figure 3: L'espèce *Vaccinium angustifolium*

Dans la région du Saguenay Lac-Saint-Jean, c'est à la suite du grand feu de 1870 que le bleuet nain se manifesta d'une façon spectaculaire. Dans les années qui ont suivi,

une nouvelle végétation spontanée a fait de la région du Lac-Saint-Jean le lieu de prédilection pour les bleuets (Lachance, 1980). Le goût agréable du fruit du *Vaccinium angustifolium* fait de lui une espèce de plus en plus recherchée à travers le monde entier (WBANA,1994; Eck, 1988). La production mondiale est estimée à 25 300 tonnes dont 7 700 tonnes proviennent du Québec que fournissent les 14 000 hectares aménagés au Lac-Saint-Jean. (Statistiques Canada, 1994). Le tiers de la production totale du bleuet est commercialisé sous forme de fruits frais et les 2/3 sont congelés pour une éventuelle exportation. Le bleuet est consommé en pâtisserie (tarte au bleuets), en crème conserve, sous forme de sirop, de jus et/ou de concentré (Eck, 1988).

Toute la matière végétale utilisée pendant ce travail a été récoltée dans la région de Saint-Honoré au Saguenay-Lac-Saint-Jean.

2.2. Matériel.

La récolte des différentes parties du *Vaccinium angustifolium* a été effectuée à Saint-Honoré dans une bleuetière commerciale, aménagée près du Lac Docteur. Suivant la période de croissance du bleuets, la récolte des échantillons utilisés dans le cadre de cette étude a été faite en respectant le cycle végétatif de la plante. Ainsi, l'échantillonnage débuté au mois de mai 1994 par les bourgeons de fleurs suivis des fleurs, de fruits verts en juillet, des fruits rouges et des feuilles en août, et enfin des fruits mûrs et des racines en septembre de la même année. Les échantillons, mis dans des sacs en papier, ont été récoltés sur toute

la plante, au même endroit et conservés dans une chambre froide à -18°C , pour être traités le lendemain ou deux jours plus tard.

2.3. Analyse des produits volatils.

La méthode d'entraînement à la vapeur (Figure 4) a été utilisée pour toutes les parties de la plante, et la méthode de Likens-Nickerson (Figure 5) a été employée seulement pour les fleurs, les fruits verts, rouges et mûrs.

2.3.1. Extraction par hydrodistillation.

L'entraînement à la vapeur d'eau ou la méthode d'hydrodistillation est une méthode très ancienne pratiquée pour l'obtention d'huiles essentielles des plantes aromatiques. Différentes variantes de cette méthode sont, en partie, décrites au chapitre précédent.

Le procédé a été le suivant: 203,9 g de fleurs, cueillies le 16 juin 94, sont placées dans un ballon de 5 litres. On recouvre le matériel végétal par 1000 ml d'eau et l'extraction est effectuée pendant 2 heures (figure 4). Le distillat est récupéré dans un contenant (ballon) de 2 litres dans lequel on a préalablement mis 200 ml d'eau, 100 ml de pentane (C_5H_{12}) non UV de 98,5 % de pureté et 40 g de NaCl avant l'opération. Après 2 heures de distillation, on rince les réfrigérants au pentane; le distillat est placé ensuite dans une

ampoule à décanter de 2L contenant 40 g de NaCl. Après trois extractions de la phase aqueuse avec 50 ml de pentane à chaque fois, la solution légère est séchée avec 30g de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et évaporée jusqu'à 5 ml avant d'ajouter une solution de tétradécane comme standard interne. Une faible quantité tirée de l'échantillon final est injectée au CPG et ensuite au CPG/MS. Les restes solides de la distillation sont séchés à l'étuve pendant 12 heures à une température de 80°C et pesés, afin de permettre le calcul de rendement et de la quantité d'huile (les détails de calcul p.30). Un procédé d'une façon similaire a été utilisé pour les autres parties de la plante.

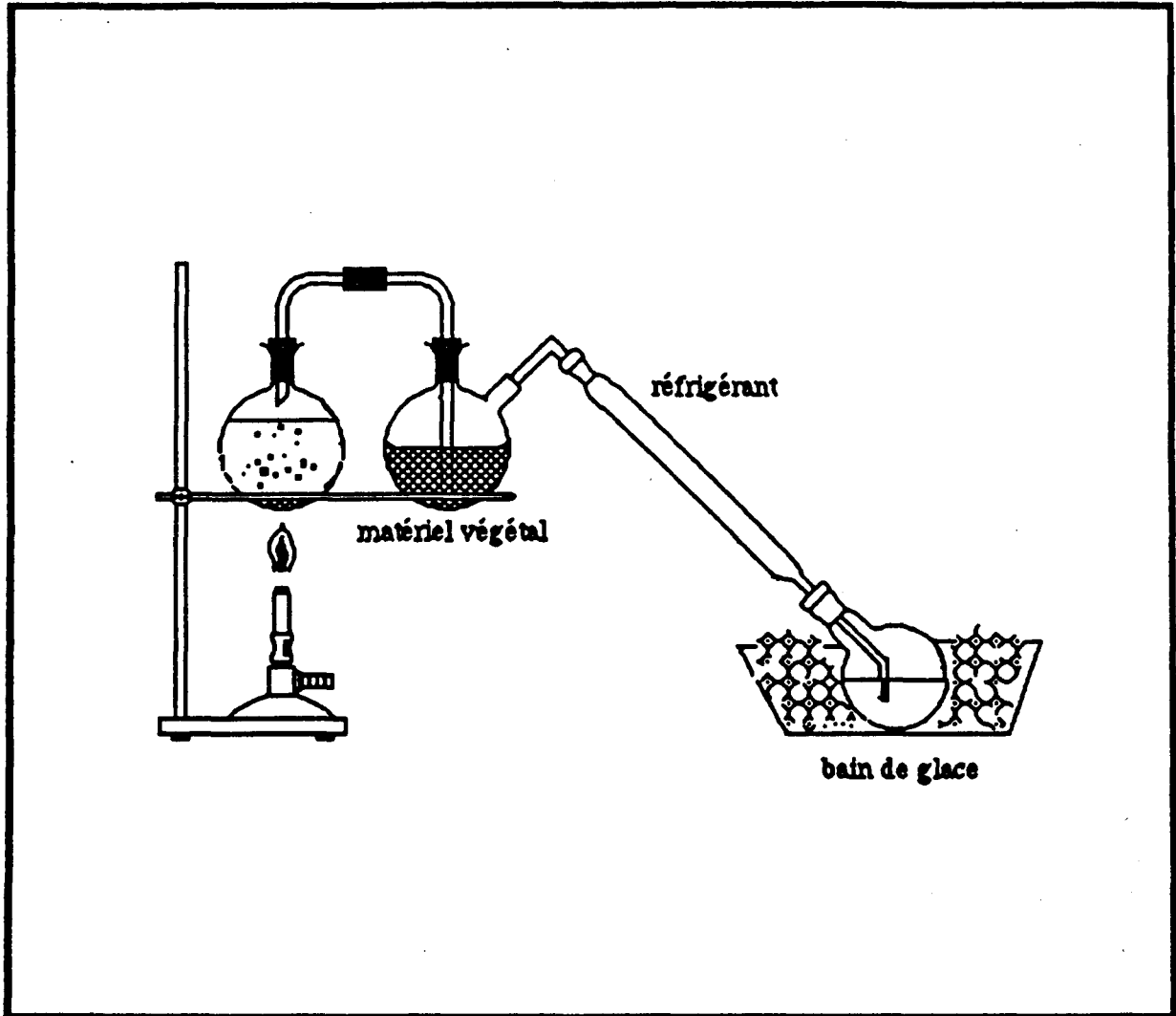


Figure 4 : Le système d'entraînement à la vapeur d'eau.

2.3.2. Extraction par Likens-Nickerson.

Le système d'extraction-distillation ou l'extraction au Likens-Nickerson est fréquemment utilisé pour isoler les produits volatils ou les arômes des aliments (Likens et Nickerson, 1964). Les substances végétales mises en suspension dans l'eau sont placées dans le ballon au coté droit (B) du système et un faible volume du solvant est introduit dans un autre ballon au coté gauche (A) du système d'extraction (Figure 5). Les deux ballons ayant été portés à ébullition séparément, les flux de vapeur d'eau et de solvant sont mélangés automatiquement dans la chambre centrale, avant d'être condensés en même temps et sur le même réfrigérant. Sachant que l'eau et le solvant sont non-miscibles, ils se séparent dans la section en "U" de l'appareil par leur différence de densité. Le solvant chargé de composés organiques entraînés par la vapeur retourne dans le ballon du solvant, et l'eau dans l'autre. On arrive ainsi à partir de petites quantités de solvants à réaliser l'entraînement à la vapeur et l'extraction sur de grandes quantités de matières végétales (Maarse *et al.*, 1981). Une autre avantage de ce système est la capacité de récupérer la totalité des produits volatils à plus de 5 atomes de carbones. Le désavantage de ce système est la formation d'artefacts comme dans le cas d'entraînement à la vapeur.

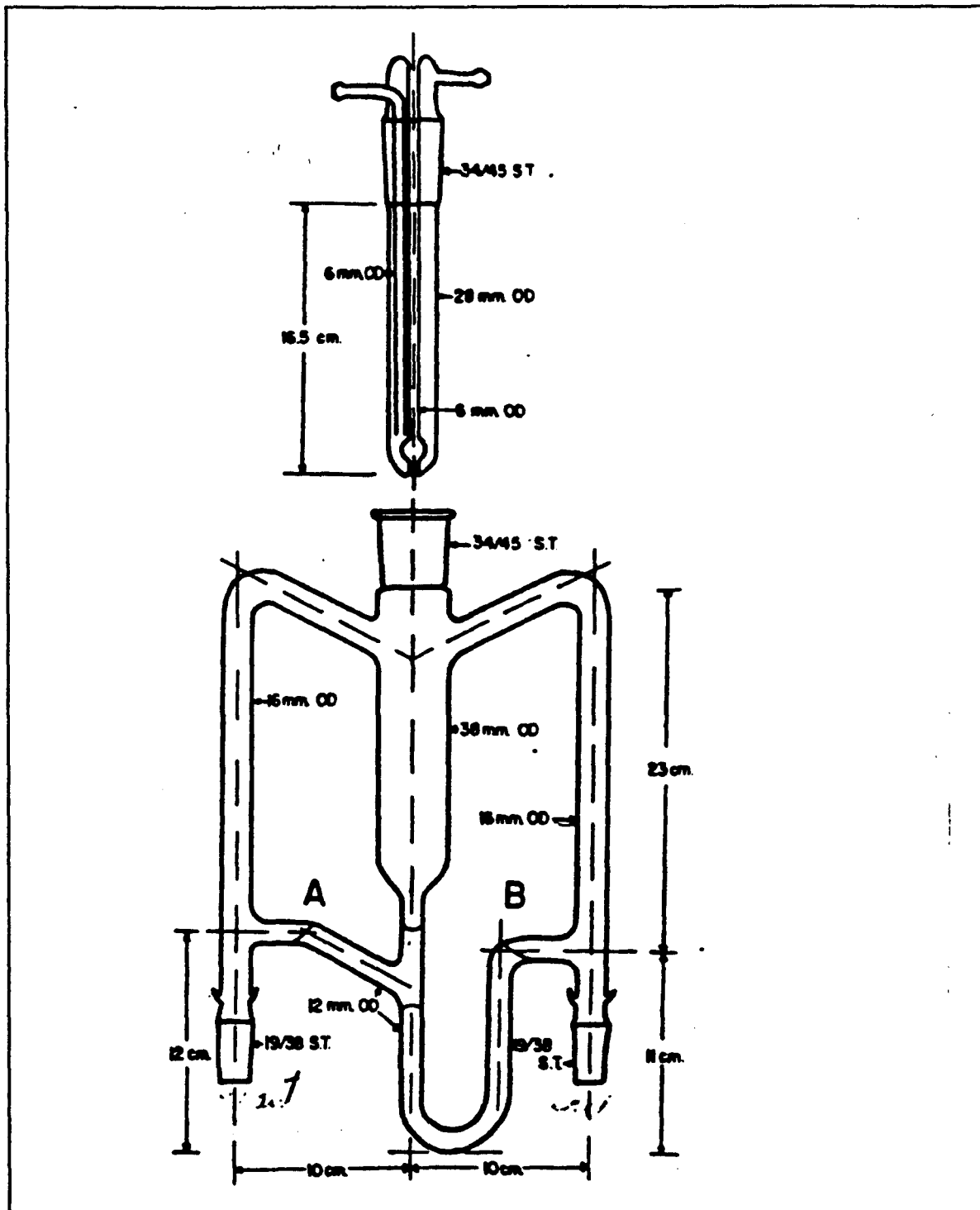


Figure 5: Système de distillation-extraction (Likens et al., 1964)

Quelle que soit la méthode utilisée, il faudra avoir constamment présent à l'esprit que les méthodes d'extraction impliquant la température sont elles-mêmes susceptibles d'induire la formation de composés volatils, surtout lorsque le travail est réalisé sur des substances sensibles aux réactions thermiques. Dans un système d'extraction-distillation, il est donc préférable de travailler sous vide afin d'avoir le meilleur rendement de récupération (Richard *et al.*, 1992). Dans la perspective de pouvoir comparer les résultats de la méthode à l'entraînement à la vapeur d'eau et ceux du Likens-Nickerson, les extractions furent effectuées à pression normale.

Un ballon de 3 L fut utilisé avec 201,6 g de matière végétale, dans lequel nous ajoutons 1500 ml d'eau et un petit ballon de 500 ml contenant 100 ml de pentane pour recueillir les extraits. Le montage du système est schématisé à la figure 5. Après 120 minutes d'extraction, nous récupérons la solution du petit ballon. La même procédure fut suivie en ce qui concerne l'entraînement à la vapeur.

2.3.3. Analyse semi-quantitative.

Actuellement, la méthode de dosage et d'identification, la plus couramment employée dans l'étude des huiles essentielles, fait appel à la chromatographie en phase gazeuse. Elle permet l'identification (au moins en principe) des constituants et d'obtenir une valeur approximative des concentrations respectives. Cette méthode permet également de séparer de faibles quantités des différents composants de l'huile essentielle (Lucaccioni

et al., 1993).

Tous les échantillons ont été analysés sur deux colonnes capillaires de polarité différente, afin d'avoir une meilleure précision possible dans l'identification des constituants (Sandra *et al.*, 1987). Les solutions d'huiles essentielles sont évaporées jusqu'à 5 ml sous vide (ROTAVAP®), avant d'être injectées sur le chromatographe en phase gazeuse et analysées en programmation de température.

Suivant les conditions d'analyse décrites au tableau 1, les analyses furent effectuées au moyen d'un appareil de chromatographie Hewlett-Packard 5890 A possédant un injecteur, d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et muni de 2 colonnes capillaires: une colonne capillaire non polaire DB-5, de 30 m par 0,25 mm de diamètre interne et d'une autre colonne capillaire polaire supelcowax-10, de même dimension que la précédente. L'enregistrement et l'intégration des chromatogrammes sont effectués avec un ordinateur Hewlett-Packard HP 9000 séries 300. L'identification des pics au CPG est basée sur la détermination (la mesure) des temps de rétention des constituants (Kaiser, 1970).

Tableau 1: Conditions d'analyse de la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse.

CHROMATOGRAPHE	Hewlett Packard 5890
Type de détecteur	Spectre de Masse (MSD) Hewlett Packard 5972
Type d'injecteur	Avec Diviseur (SPLIT)
Colonne capillaire non polaire	HP-5MS, 30 x 0,25 mm
Température de l'injecteur	200 °C
Température du détecteur	280 °C
Volume d'injection	3,0 µl
Dilution avec pentane	5 : 500
PROGRAMMATION TEMPÉRATURE DURANT UNE ANALYSE	
Température initiale du four	35 °C pendant 5 min.
Vitesse de chauffage	2°C/min
Température finale du four	210°C pendant 33 min.
Gaz porteur (N ₂)	Hélium
Débit du gaz porteur	1 ml/min.
Débit de split (split vent) (N ₂)	80 ml/min.
Débit de purge (purge vent) (N ₂)	5 ml/min.

En effet, dans les conditions de programmation de température constantes au CPG, le temps de rétention d'un composé reste également constant. Mais, en pratique, les conditions d'analyse varient beaucoup et, pour cette raison, le temps de rétention seul ne serait fiable. Avec l'introduction du système des indices de Kovats, l'identification des différents composés des huiles essentielles est devenue plus pratique. Le calcul des indices de Kovats se fait en utilisant les temps de rétention corrigés des deux alcanes qui encadrent

le composé inconnu (Maarse *et al.*, 1981). Ces indices expriment la rétention d'un produit comparé à son homologue hydrocarbure linéaire, examiné dans les mêmes conditions de température.

L'expression mathématique générale qui donne une meilleure approximation des indices de Kovats, recommandée par la firme "Chromatographic Society" est la suivante (Evans *et al.*, 1989).

$$I_A = 100N + 100n \frac{\log R_A - \log R_N}{\log R_{N+n} - \log R_n}$$

où I : indice de Kovats d'une substance A

N : nombre d'atomes de l'alcane dont le temps de rétention R_N est inférieur à A

n : nombre d'atomes de carbone de différence entre les deux alcanes

R_A : temps de rétention de la substance inconnue A

R_N : temps de rétention de l'alcane inférieur à A

R_{N+n} : temps de rétention de l'alcane supérieur à A.

En se référant à la banque de donnée des indices de Kovats du Laboratoire d'Analyse et de Séparation des Essences Végétales (personnelle), il a été possible de comparer les indices Kovats de cette banque et celles des échantillons pour l'identification préliminaire des produits volatils libres et liés du bleuet. Les autres composés ont été identifiés en se basant sur la littérature.

¹ Comme les conditions opératoires du CPG sont mistes (programmation de température suivie de 33 minutes à 280 °C), par comodité nous avons utilisé la relation logarithmique pour calculer les indices de Kovats.

Pour que l'identification soit convenable, les principes suivants qui découlent des propriétés des colonnes (Evans *et al.*, 1989):

- Dans une série homologue des indices, l'introduction d'une unité méthylène (-CH₂) supplémentaire augmente de 100 unités sur l'échelle des indices sur une même colonne avec une marge d'erreur de 10 à 15%.

- Il existe une étroite relation entre les indices des isomères et leur point d'ébullition.

- L'indice de rétention des produits substitués asymétriquement peut être calculé à partir de leur origine symétrique.

- Une substitution similaire des produits de structure similaire en résulte une même augmentation de leur indice de rétention.

- L'indice de Kovats des produits non polaires (hydrocarbures linéaires) reste constant pour n'importe quel type de colonne.

- L'indice de n'importe quel produit déterminé sur plusieurs colonnes apolaires est identique ou proche.

- La différence entre l'indice d'un produit mesuré sur deux colonnes, polaire et apolaire, est caractéristique de sa structure.

La fiabilité dans la détermination des indices de Kovats est rendue efficace grâce à la performance des colonnes et de l'évolution électronique dans la chromatographie. Néanmoins, leur précision dépend directement de la nature des substances analysées, de la nature de la phase stationnaire et de la température de la colonne (Tarjan *et al.*, 1989).

L'ajout d'un standard interne n'interférant aucunement avec l'huile essentielle permet de calculer le rendement et la quantité d'huile essentielle. Par comparaison des pourcentages et surfaces des pics sur le chromatogramme, le facteur standard/huile essentielle est déterminé en mesurant les quantités du standard et de l'huile. La correspondance des pourcentages des pics est approximativement équivalente à la quantité et le rendement en huile essentielle. Aucune autre correction (par exemple relative à la sensibilité du détecteur) n'est tenue en compte. La relation suivante est utilisée pour déterminer la quantité d'huile essentielle et le rendement en huile essentielle (Sandra *et al.*, 1987):

$$Qté = \frac{100 - \% \text{pic. St.}}{Qté. St (ml)} \times 100 \quad ; \quad Re ndement = \frac{Qté}{Pd. Sèche} \times 100$$

où: **Qté** est la quantité d'huile essentielle;

% pic St. est pourcentage du pic du produit standard (tétradécane);

Qté. St. est la quantité de tétradécane en ml ajouté au produit à analyser;

Pd. Sèche est le poids de la matière végétale séchée.

2.3.4. Analyse par spectrométrie de masse.

La chromatographie en phase gazeuse autorise le couplage de toute une série de détecteurs différents qui permettent d'avoir une vision multiple d'un seul produit (Lucaccionni *et al.*, 1993).

Le développement important de la spectrométrie de masse (SM) dans l'identification des constituants des huiles essentielles est rendu possible grâce au couplage du CPG directement à la spectrométrie de masse (Garnero, 1978). Lors du couplage, la chromatographie (CPG) permet dans un premier niveau de séparer et d'isoler chacun des constituants du mélange qui est injecté séparément dans la chambre d'ionisation du spectrométrie de masse (deuxième niveau). Grâce à cette innovation importante, la spectroscopie de masse est devenue la technique la plus sensible pour obtenir des données importantes sur la structure de composés organiques inconnus (Richard *et al.*, 1992). Lors de ce travail, la CPG Hewlett-Packard 5890 est connectée au SM HP-5972 à une chambre d'ionisation fonctionnant à 70 éV. Une banque de spectre de masse informatisée NBS75K est couplée à ce système pour une caractérisation préliminaire.

2.4. Analyse des glycosides.

2.4.1. Extraction des glycosides et analyse des aglycones volatils.

Dans un b cher contenant 250 g de résine Amberlite XAD-2 (Supelco, Rhom and Haab Company, Ontario, Canada) dont l'aire externe, le diamètre des pores, le volume polaire approximatif, la densité sont respectivement de 300 m²/g, 90⁰_A, 0,65 ml/g, 1,02 mg/l et de grandeur 20-60 Mesh, sont ajouté 200 ml de méthanol de qualité supérieure (99,8 %); le mélange résine-méthanol est laissé au repos pendant 8 heures. De la même manière 200 ml d'acétonitrile sont ajoutés et une quantité équivalente d'éther diéthylique pour des durées équivalentes de 8 heures. La résine est séchée à l'air libre et stockée dans le méthanol (Günata *et al.*, 1985).

  l'aide d'une tige métallique, une petite quantité de laine de verre est introduite dans une burette de 25 ml. 20 ml de méthanol sont ajouté, pour ensuite y introduire la résine XAD-2, déjà préparée à cet effet, jusqu'à une hauteur de 10 cm. Enfin, la colonne est lavée avec 250 ml de méthanol, avec un débit de 2 ml/min.   la fin, 50 ml d'eau sont ajoutés. De cette façon la colonne est prête à être utilisée.

Les fruits congelés à une température de -18 C sont broyés dans un mixeur à haute vitesse pendant 5 minutes avec 100 ml d'eau distillée. La purée ainsi obtenue est introduite dans une centrifugeuse SORVAL® RC2-B à une température de 1 C et à 8 500 tours par

minute (10 400 g) pendant 20 minutes, suivi d'une filtration, à l'aide d'une couche de Célite 450, pour éliminer toutes les particules solides en suspension. Le liquide obtenu est alors introduit dans la colonne préparée à cet effet. 100 ml de jus de bleuet sont introduits dans cette colonne suivi de 500 ml d'une solution pentane-éther (1:1) pour débarrasser le jus des produits volatils non polaires. La fraction obtenue est séchée avec 30 g de sulfate de sodium (Na_2SO_4), filtrée et évaporée sous vide jusqu'à 5 ml. Comme dans le cas des huiles essentielles, une quantité conséquente de tétradécane est ajoutée pour ensuite être injectée au CPG.

Dans cette la colonne, 250 ml d'eau sont introduits afin de dégager les acides, les sucres et les autres produits solubles dans l'eau et, enfin, 500 ml de méthanol pour enlever les glycosides. La solution au méthanol est alors évaporée, et la quantité de solide présente est déterminée. L'hydrolyse enzymatique, s'effectuant dans une solution tampon phosphate-citrique 0,2 M à un pH 5, la préparation de cette solution se fait de la manière suivante: on fait dissoudre d'un côté 19,21 g d'acide citrique ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ à 99,8 %) dans 1 litre d'eau, et de l'autre côté 53,65 g de phosphate de sodium dibasique ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau. 24,3 ml de solution citrique et 25,7 ml de solution phosphate sont mélangés pour compléter avec l'eau distillée jusqu'à 100 ml. La solution tampon nécessaire à l'hydrolyse est ainsi obtenue, son pH doit se situer à 5.

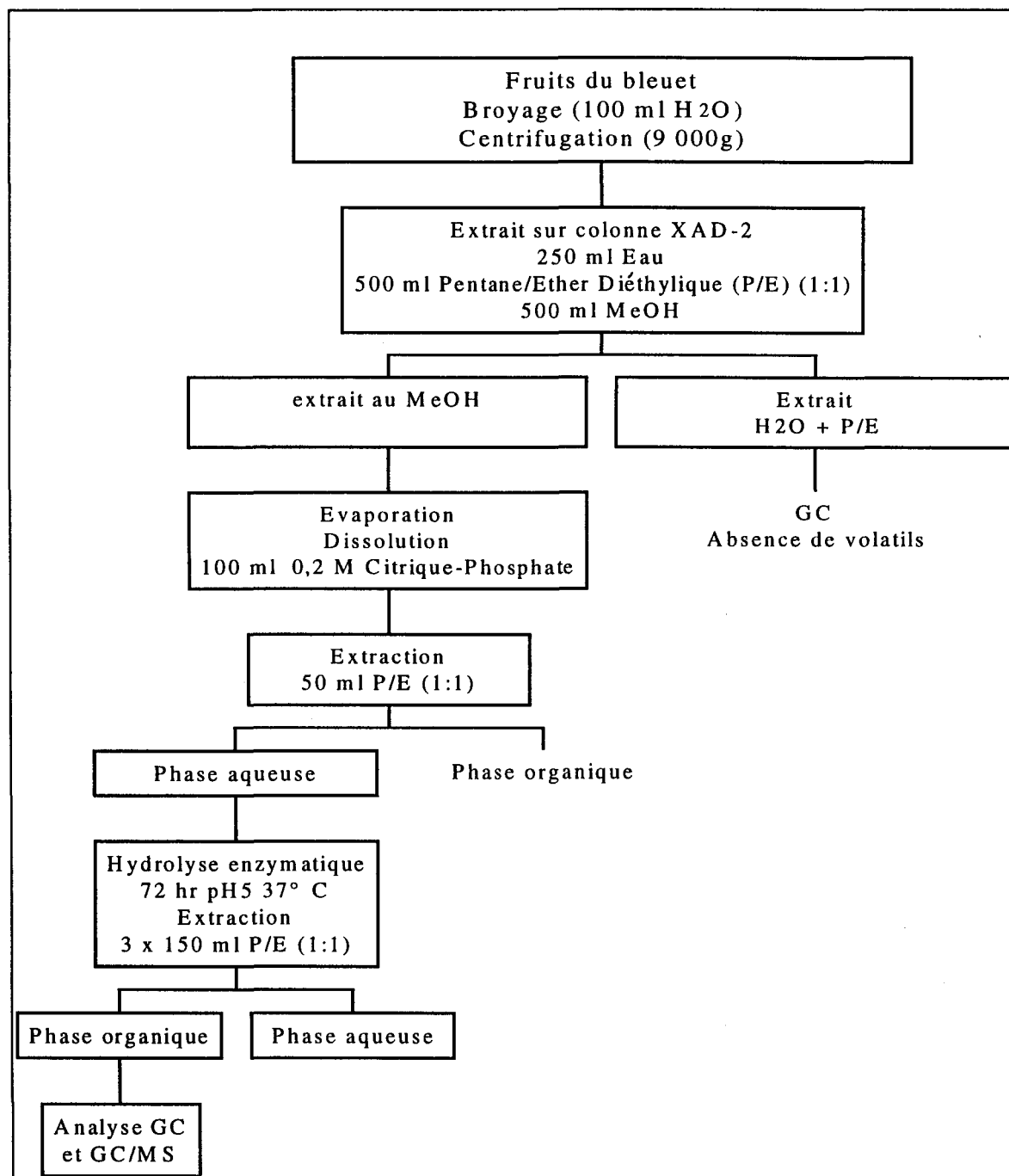


Figure 6: Schéma d'extraction des glycosides.

Les particules solides dissoutes dans 100 ml de solution tampon, suivi de deux extractions avec 50 ml de pentane-éther (1:1) pour se rassurer de l'élimination complète des produits volatils. La solution aqueuse est mélangée avec 150 mg de β -glucosidase à 6,9 unités par gramme et mise dans l'incubateur à 37°C, sous l'agitation pour une durée de 72 heures. Le produit hydrolysé est extrait avec 150 ml de pentane-éther (1:1), la solution légère est séchée avec 30 g de Na₂SO₄, filtrée et évaporée avec un jet d'azote jusqu'à obtenir une quantité de 5 ml, prête à être analysée par la chromatographie en phase gazeuse.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION.

3.1. Analyse des huiles essentielles du bleuet.

Du tableau 2 au tableau 8, les principaux produits identifiés dans l'huile essentielle des différentes parties du *Vaccinium angustifolium* sont présentés. La concordance du produit a pu être établie sur deux colonnes de polarité différente (DB-5 et Supelcowax-10), lorsque le temps de rétention, l'indice de Kovats et le spectre de masse concordent avec les données de la littérature (Adams, 1989; Jennings *et al.*, 1980) et de la banque des indices de Kovats et de spectres de masse du Laboratoire d'analyse et de séparation des essences végétales (LASEVE), en annexe. L'analyse semi-quantitative des composés est regroupée dans le tableau 9. Les pourcentages relatifs mentionnés dans tous les tableaux sont de la colonne non-polaire DB-5.

L'extraction des huiles essentielles du bleuet a été effectuée une fois, sur toutes les parties de la plante. Après une extraction d'une durée de 90 minutes sur les feuilles, les bourgeons de fleurs, les fleurs, les fruits verts, mûrs et rouges et les racines par la méthode d'entraînement à la vapeur d'eau à pression normale, le distillat a été extrait au pentane, évaporé sous vide, séché au Na_2SO_4 et analysé au CPG et CPG/SM. Les composés, dont l'identité structurale ne correspondait pas parfaitement au standard ni à la littérature, sont mentionnés par non identifié.

Quelques structures des composés identifiés dans le *Vaccinium angustifolium* sont représentées sur la figure 7.

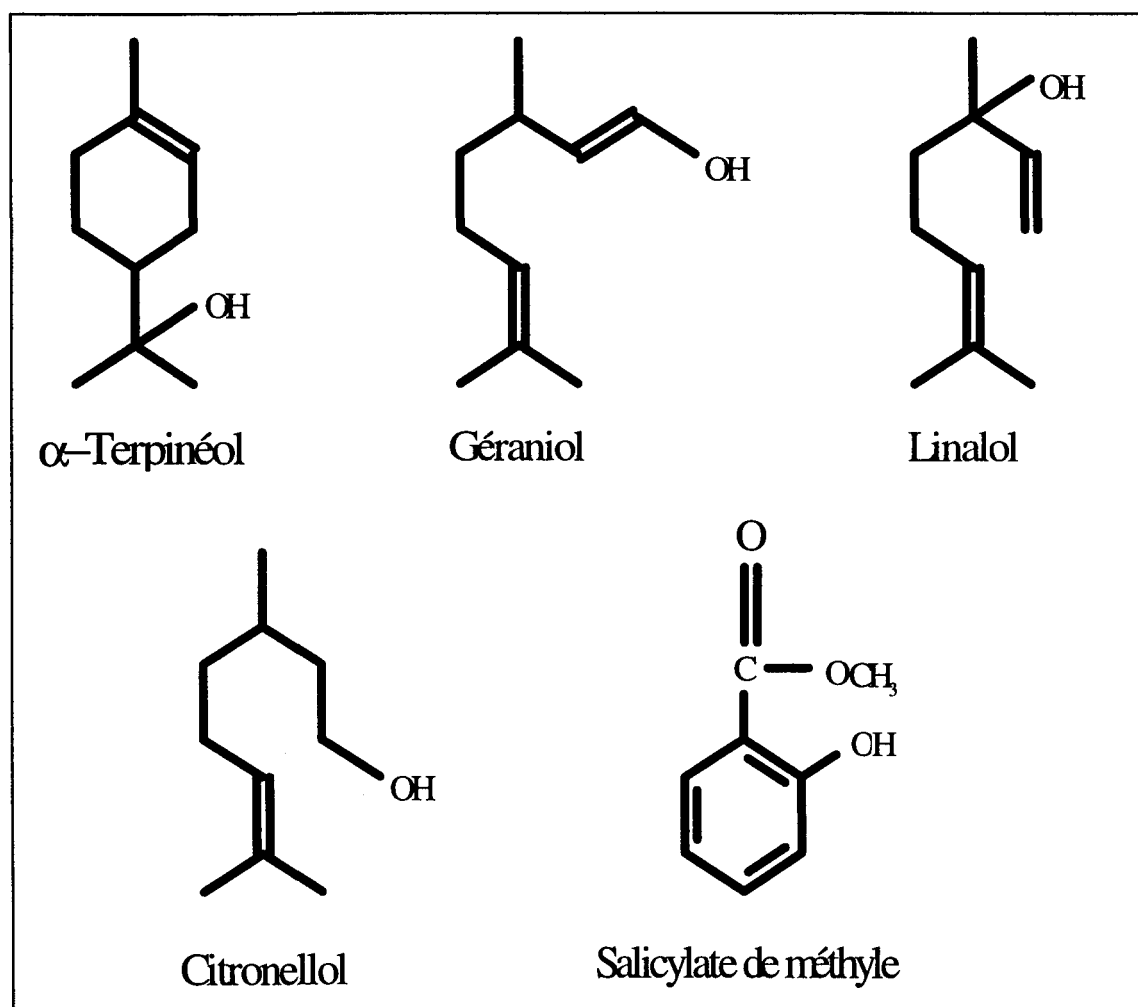


Figure 7: Quelques structures des composés de l'huile essentielle du bleuet.

3.1.1. Composition de l'huile essentielle des feuilles.

Dans les feuilles du bleuet, 93,6 % de l'huile essentielle regroupé dans le tableau 2, 36,0 % de ces produits sont constitués d'aldéhydes. Il s'agit de l'hexanal, du (*E*)-hex-2-éanal, du (*E,E*)-hexa-2,4-diéanal, du benzaldéhyde, du (*E,E*)-hepta-2,4-diéanal, le (*E*)-non-2-éanal, le (*E,Z*)-nona-2,6-diéanal, le (*E*)-déc-2-éanal et le (*E,E*)-déca-2,6-diéanal. Ces produits connus comme stimulants de la saveur des aliments à une très faible concentration (1ppb), sont essentiellement issus de l'activité lipoxigénase ou l'autoxydation, des acides linoléique ou linoléique (voir plus loin figure 8) (Belitz *et al.*, 1987).

Le (*E*)-hex-2-éanal est le composé majeur de l'huile essentielle des feuilles, sa concentration est de 28,5 %. Il est rapporté comme étant le produit majeur de l'huile essentielle des feuilles de *Comptonia peregrina* (L.) (Collin *et al.*, 1988) et de l'huile essentielle des fruits d'abricots (*Prinus mume* Sieb) (Bedoukian, 1992).

Le (*Z*)-hex-3-én-1-ol est également présent dans l'huile essentielle des feuilles du bleuet. Dans la nature, ce produit est retrouvé dans plusieurs espèces végétales, où il est connu sous le nom d'alcool des feuilles. Son odeur de verdure fraîche est appréciée dans la parfumerie et pourrait jouer un rôle fondamental dans la biosynthèse des sucres (Bedoukian, 1992). La quantité réelle de ce produit et ses isomères (hexan-1-ol, (*E*)-hex-2-én-1-ol et (*Z*)-hex-3-én-1-ol) dans les feuilles du *Vaccinium angustifolium* pourrait être supérieure à la quantité retrouvée dans l'huile essentielle, car le processus d'extraction et les traitements préliminaires avant l'analyse de ces huiles sur le chromatographe en phase gazeuse tels que l'hydrodistillation et l'évaporation, conduisent à une éventuelle diminution ou une perte complète de ces composés (Bedoukian, 1992).

D'autres alcools n'appartenant pas à la famille des terpènes retrouvent souvent dans la matière végétale ont été identifiés dans l'huile essentielle des feuilles du bleuet. Parmi ceux-ci, il faut signaler le nonan-1-ol (0,3 %), l'oct-1-én-3-ol (0,4 %), l'octan-1-ol (1,7 %) et l'octan-2-ol (0,4 %). Ces alcools aliphatiques sont également le résultat d'activité lipoxgénase et leur rôle biochimique ne semble pas être explicite (Jean *et al.*, 1992).

Le linalol (7,4 %), l' α -terpinéol (12,7 %) et le géraniol (4,1 %) sont les principaux alcools terpéniques identifiés dans l'essence des feuilles du *Vaccinium angustifolium*. D'autres terpènes retrouvés en faible concentration dans l'huile essentielle des feuilles sont notamment le limonène (0,6 %), le β -pinène (0,1 %), le terpinolène (0,8 %) et le terpin-1-én-4-ol (0,4%). L'effet combiné de ces composés est responsable de l'odeur caractéristique de l'huile essentielle des feuilles. Des proportions différentes se retrouvent sous forme libre ou liée dans plusieurs espèces végétales et sont parmi les constituants les plus abondants rencontrés dans des huiles essentielles (Stahl-Biskup *et al.*, 1993).

En se basant sur le pourcentage des constituants de l'huile essentielle des feuilles du bleuet, il semblerait que l' α -terpinéol, le linalol, le (*E*)-hex-2-éanal, le (*E*)-hex-3-én-1-ol et le géraniol sont responsables de l'odeur de l'huile essentielle des feuilles du *Vaccinium angustifolium*. Un calcul plus précis de la part de chacun des constituants dans un mélange à l'odeur a été proposé par Ohloff. Cette méthode est basée sur le rapport de la concentration du produit évalué et de sa limite de détection olfactive (Ohloff, 1990).

Tableau 2: La composition de l'huile essentielle des feuilles.

Composé	DB-5		Supelcowax-10.
	% ²	I.K.	I.K.
hexan-3-ol	0,7	796	1193
hexanal	2,3	798	1088
(E)-hex-2-éнал	28,2	857	1218
(Z)-hex-3-én-1-ol	4,8	861	1384
(E)-hex-2-én-1-ol	0,8	874	1404
hexan-1-ol	0,9	877	1360
heptan-2-ol	0,3	909	1331
(E,E)-hexa-2,4-diéнал	0,5	916	1391
benzaldéhyde	0,3	965	1499
non identifié	0,4	975	1112
β-pinène	0,1	976	1106
oct-1-én-3-ol	0,4	982	1440
(E,E)-hept-2,4-diéнал	1,1	992	1441
octan-2-ol	0,4	994	1456
octanal	0,3	999	1302
non identifié	0,8	1008	-
β-phellandrène	0,8	1018	1200
limonène	0,6	1032	1199
1,8-cinéole	0,4	1034	1199
non identifié	0,4	1066	-
octan-1-ol	1,8	1082	1560
terpinolène	0,8	1099	1286
linalol	7,5	1111	1553
(E)-non-2-éнал	1,3	1115	1525
(E,Z)-non-2,6-diéнал	0,7	1159	1567

². Seuls les pics dont le % est supérieur à ~0,2 % sont reportés.

Composé	DB-5		Supelcowax-10.
	%²	I.K.	I.K.
2,6-diméthyl-octa-5,7-diène-2-ol	0,4	1165	1781
bornéol	0,7	1169	1700
nonan-1-ol	0,3	1176	1669
terpin-1-ène-4-ol	0,4	1179	1593
α-terpinéol	12,9	1190	1696
salicylate de méthyle	0,4	1192	1769
non identifié	0,5	1196	-
non identifié	0,8	1219	1471
citronellol	1,3	1231	1766
géraniol	4,2	1261	1845
(E)-déc-2-éanal	0,8	1267	1639
non identifié	1,7	1286	-
acétate de bornyle	0,4	1294	-
non identifié	0,3	1297	-
non identifié	0,4	1315	-
(E,E)-déca-2,4-diéanal	0,6	1323	-
non identifié	0,3	1356	-
eugénol	1,8	1360	2166
non identifié	0,4	1376	-
non identifié	0,3	1382	-
acétate de géranyle	0,6	1386	1766
non identifié	0,3	1391	-
non identifié	1,0	1433	-
non identifié	1,1	1441	-
non identifié	0,3	1450	-
non identifié	0,4	1456	-
non identifié	0,5	1468	-
non identifié	0,5	1488	-

Composé	DB-5		Supelcowax-10.
	%²	I.K.	I.K.
β -ionone	1,1	1491	1913
non identifié	0,4	1515	-
(<i>E</i>)-nérolidol	0,9	1566	2041
non identifié	0,4	1764	-
phytol	0,6	2109	-
Total	93,6 %		

3.1.2. Composition de l'huile essentielle des bourgeons de fleurs et des fleurs.

Pendant l'évolution de la plante, les bourgeons des fleurs donnent naissance aux fleurs et après la pollinisation, les fruits. Lors de l'analyse de l'huile essentielle des bourgeons de fleurs du *Vaccinium angustifolium*, nous avons séparé 93,2 % des produits volatils constitués du géraniol (19,0 %), de l'(Z)-hex-3-én-1-ol (16,2 %), du linalol (14,4 %) et du nonan-2-ol (10,0 %), d'hexanal (5,3 %) et d' α -terpinéol (4,0 %). Ces principaux composés, à eux seuls, constituent 69,0 % des produits volatils des fleurs.

Le linalol (19,0 %), l' α -terpinéol (7,2 %) et le géraniol (4,6 %) sont les principaux constituants de l'huile essentielle des fleurs. Plusieurs alcools ont été observés dans les huiles essentielles des bourgeons et des fleurs (hexan-1-ol, l'heptan-2-ol, le citronellole, l'eugénol, le terpin-1-én-4-ol et le nérol) du bleuet. Un mélange de ces alcools caractérisé par une odeur forte, fait penser à l'huile essentielle de rose où ils ont été isolés en grande concentration (Lawrence, 1991). L'huile essentielle des fleurs est semblable à celle des bourgeons de fleurs à l'exception du (Z)-hex-3-én-1-ol qui semble être absent dans les fleurs. Elles sont fortement marquées par la présence d'alcools. De ce fait, l'odeur de l'huile essentielle des bourgeons semble être caractérisée par le mélange d' α -terpinéol, du linalol et l'(E)-hex-3-én-1-ol, celle des fleurs par le linalol, α -terpinéol et le géraniol.

Tableau 3: Composition de l'huile essentielle des bourgeons de fleurs.

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
hexanal	5,3	798	nm ³
(<i>E</i>)-hex-2-éanal	4,7	859	nm
(<i>Z</i>)-hex-3-én-1-ol	16,2	863	nm
non identifié	0,7	867	-
(<i>E</i>)-hex-2-én-1-ol	3,2	876	nm
hexan-1-ol	3,4	878	nm
heptanal	1,3	910	nm
non identifié	0,4	993	-
benzène acétaldéhyde	0,5	1049	-
octan-1-ol	2,1	1083	1531
α -ocimène	0,5	1100	nm
linalol	14,4	1112	1551
nonan-2-ol	10,2	1116	1539
α -terpinéol	4,0	1191	1683
estragole	0,7	1193	1683
citronellol	2,7	1233	1783
géraniol	19,0	1262	1832
(<i>E</i>)-déc-2-éanal	1,0	1269	1649
non identifié	0,7	1294	nm
non identifié	0,7	1316	nm
eugénol	1,5	1363	2159
Total	93,2 %		

³ . Non mesuré

Tableau 4: Composition de l'huile essentielle des fleurs du bleuet nain

Composé	DB-5		Supelcowax-10.
	%	I.K.	I.K.
hexan-3-ol	1,3	798	1193
hexanal	1,5	800	1090
non identifié	0,8	865	-
non identifié	2,0	866	-
heptan-2-ol	0,9	909	1330
α -pinène	0,6	941	1019
propyl benzène	0,3	961	-
hept-2-éanal	0,4	976	1356
β -pinène	0,6	981	1106
β -myrcène + C ₃ H ₇ -C ₆ H ₅	2,8	992	1162
β -phellandrène	0,4	1018	1200
non identifié	0,2	1023	-
<i>para</i> -cymène	0,3	1027	1276
limonène	1,0	1033	1200
benzène acétaldéhyde	0,3	1046	-
<i>cis</i> - β -ocimène	0,3	1048	1248
non identifié	0,6	1058	-
γ -terpinène	0,6	1068	1248
<i>cis</i> -oxyde de linalol furan.	0,8	1083	1442
<i>para</i> -cyménène	3,3	1100	1438
linalol	29,5	1112	1554
nonanal	6,6	1116	1392
non identifié	0,2	1141	-
terpin-1-én-4-ol	2,6	1179	1594

Composé	DB-5		Supelcowax-10.
	%	I.K.	I.K.
<i>para</i> -cymén-8-ol	1,6	1186	1849
α -terpinéol	11,5	1190	1698
salicylate de méthyle	0,4	1192	1772
non identifié	0,6	1214	-
non identifié + benzothiazole	0,4	1217	-
nérol	1,5	1219	1813
citronellol	1,8	1231	1792
géraniol	6,4	1262	1849
(<i>E</i>)-déc-2-énal	0,4	1268	1642
non identifié	0,5	1316	-
(<i>E,E</i>)-déca-2,4-diéнал	0,4	1324	-
eugénol	0,4	1361	2199
non identifié	1,3	1375	-
pentadécane	0,4	1508	-
α -farnésène	0,6	1516	1741
(<i>E</i>)-nérolidol	1,8	1567	2042
benzoate de benzyle	0,7	1765	-
non identifié	1,7	1863	-
nonadécane	3,2	1899	-
non identifié	0,8	1912	-
Total	94,3 %		

3.1.3. La composition de l'huile essentielle des fruits verts.

Lors du développement du fruit, une série de mécanismes se produit pour apprêter les produits indispensables à l'odeur et à la saveur des fruits. Dans le cas du *Vaccinium angustifolium*, les fruits verts sont essentiellement composés du linalol (18,3 %), d' α -terpinéol (13,8 %) et du géraniol (10,3 %). Ces alcools qui totalisent 42,0 % de l'ensemble des produits volatils, sont responsables de l'arôme de plusieurs fruits, où ils ont été retrouvés sous forme libres ou liés (MacLeod, 1990; Christen *et al.*, 1994). Des les alcools tels que le bornéol, l'hotriénol, le *para*-cymén-8-ol et l'eugénol furent également identifiés dans les fruits verts. L'effet combiné de ces alcools connus pour leur odeur très forte est également observé dans des jus de raisins et des vins comme responsables de l'arôme de ces boissons (Doneche, 1993). Le *cis*-oxyde de linalol furanoïde (2,0 %) a été caractérisé dans le fruit vert, mais vu le faible rendement en l'huile essentielle des fruits et sa faible concentration dans les fleurs, il ne pourra pas contribuer à l'odeur de l'huile essentielle des fruits verts, car son seuil olfactif est beaucoup plus élevé (5-36 mg/l) (Doneche, 1993). Deux sesquiterpènes, le β -caryophyllène et l' α -farnésène furent identifiés avec des concentrations respectives de 0,8 % et 0,3 %. Ils ont été retrouvés également dans certains fruits tropicaux et il semblerait qu'ils ont une faible influence sur l'essence des fruits (MacLeod *et al.*, 1990).

Tableau 5: La composition de l'huile essentielle des fruits verts du bleuet.

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
hexanal	0,4	798	1090
(E)-hex-2-éanal	3,5	857	1226
(Z)-hex-3-én-1-ol	2,3	862	1386
(E)-hex-2-én-1-ol	0,6	875	1360
hexan-1-ol	0,3	877	1361
heptan-2-ol	0,2	909	1326
benzaldéhyde	0,2	965	1525
non identifié	0,4	973	-
β -pinène	0,8	975	1117
non identifié	0,5	992	-
non identifié	0,5	1007	-
<i>para</i> -cymène	0,4	1027	1265
limonène	0,4	1033	1199
<i>cis</i> - β -ocimène	0,2	1048	1248
γ -terpinène	0,3	1058	1117
non identifié	0,3	1068	-
<i>cis</i> -oxyde de linalol furan.	2,4	1083	1442
<i>para</i> -cyménène	3,2	1099	1437
linalol	18,3	1111	1555
(E)-hotriénol	3,3	1116	1611
non identifié	0,5	1131	-
non identifié	2,2	1144	-
non identifié	0,7	1160	-
bornéol	1,1	1169	1703
nonan-1-ol	0,5	1176	1660

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
<i>para</i> -cymén-8-ol	2,0	1179	1850
non identifié	2,3	1186	-
α -terpinéol	13,8	1190	1699
non identifié	1,6	1192	-
γ -terpinéol	0,5	1196	1703
non identifié	1,6	1214	-
non identifié	0,9	1216	-
nérol	0,5	1219	1813
citronellol	4,7	1232	1781
non identifié	0,3	1248	-
non identifié	0,3	1257	-
géraniol	10,3	1261	1850
(<i>E</i>)-déc-2-éнал	0,4	1268	1650
géranial	0,4	1278	1751
non identifié	1,2	1286	-
non identifié	0,3	1319	-
non identifié	0,3	1323	-
non identifié	0,3	1356	-
eugénol	1,6	1361	2166
non identifié	0,3	1396	-
caryophyllène	0,8	1420	1585
non identifié	0,3	1490	-
α -farnésène	0,7	1512	1740
benzoate de benzyle	0,5	1763	-
non identifié	1,0	2010	-
non identifié	0,4	2110	-
Total	90,8 %		

3.1.4 Identification de l'huile essentielle des fruits rouges.

Les fruits rouges sont l'étape intermédiaire entre les fruits verts et les fruits mûrs. À cette étape, les fruits se préparent probablement à synthétiser tous les éléments indispensables à la maturité du fruit. Parmi 94,2 % des produits volatils identifiés dans ces fruits, seuls le (*E*)-hex-2-éanal (15,8 %), l' α -terpinéol (11,7 %) et le linalol (10,3 %) constituent l'odeur caractéristique des fruits rouges, car les autres composés ont une concentration inférieure à 5 %. À quelques exceptions près, il faut signaler que la composition de l'huile essentielle des fruits rouges ressemble beaucoup à celle des fruits verts, mais, la plupart des composés en communs dans les fruits verts et rouges se manifestent en faible concentration dans les fruits rouges.

Tableau 6: La composition de l'huile essentielle des fruits rouges.

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
hexanal	1,0	798	1090
non identifié	0,4	850	-
(<i>E</i>)-hex-2-éanal	15,8	857	1220
(<i>Z</i>)-hex-3-én-1-ol	3,6	862	1386
(<i>E</i>)-hex-2-én-1-ol	1,1	875	1406
hexan-1-ol	0,6	878	1360
heptan-2-ol	0,4	909	1357
α -pinène	0,3	941	1022
sabinène	1,5	975	1123
β -pinène	1,0	977	1107
non identifié	1,0	978	1114
oct-1-én-3-ol	2,4	982	1458
non identifié	1,2	992	-
<i>para</i> -cymène	0,6	1027	1276
limonène	1,0	1033	1194
1,8-cinéol	0,4	1035	1199
<i>cis</i> - β -ocimène	0,5	1049	1248
non identifié	0,7	1079	-
<i>cis</i> -oxyde de linalol fur.	2,8	1083	1442
octan-1-ol	3,7	1100	1560
<i>para</i> -cyménène	0,4	1104	1438
linalol	10,3	1112	1555
α -ocimène	1,1	1113	1290
myrcénol	2,1	1116	1584
terpinén-1-ol	0,5	1131	1594

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
benzène acétonitrile	2,7	1145	-
2,6-diméthyl-5,7-octadién-2-ol	0,9	1160	-
non identifié	1,6	1169	-
<i>para</i> -cymén-8-ol	1,4	1179	1610
terpin-1-én-4-ol	1,2	1185	1659
α -terpinéol	11,7	1190	1698
γ -terpinéol	1,2	1192	1700
non identifié	0,8	1195	-
non identifié	1,0	1214	-
nérol	0,7	1217	1813
citronellol	1,6	1232	1768
géraniol	4,0	1261	1850
(<i>E</i>)-dec-2-éнал	0,4	1268	1659
non identifié	2,4	1287	-
non identifié	0,5	1357	-
non identifié	0,5	1396	-
β -caryophyllène	1,6	1421	1584
énéicosane	4,8	2098	-
phytol	0,8	2109	2609
Total	94,2%		

3.1.5 Composition de l'huile essentielle des fruits mûrs.

L'étape finale du développement du fruit du bleuet est le fruit mûr. À ce niveau, le fruit semble avoir atteint son plus haut niveau de maturité et tous les éléments particuliers et indispensables à son odeur et à son goût sont réunis. Sur 96,6 % des produits séparés dans l'huile essentielle du fruit de bleuet, 51 % est constituée par trois composés majeurs, que sont le linalol (24,1%), l' α -terpinéol (18,1%) et le géraniol (7,5 %). Ces produits une fois mis ensemble, marque l'odeur caractéristique du fruit de bleuet. D'autres alcools connus dans le monde végétal comme le nérol (3,3 %), le (Z)-hotriénol (2,8 %) et l'eugénol (2,0 %) ont été identifiés dans l'huile essentielle du fruit mûr. Le linalol et les composés oxygénés de 5 à 7 atomes de carbone sont connus pour leur contribution à l'arôme du fruit du *Vaccinium corymbosum* (Parliment, 1977).

L'odeur verdure fraîche de l'huile essentielle des fruits mûrs du bleuet proviendrait des alcools volatils qui occupent 70 % de l'huile essentielle. Les autres constituants par leur diversité se partagent 30 % occupant ainsi une place secondaire dans ce mélange. Les hydrocarbures terpéniques retrouvés en faibles concentrations dans l'essence des fruits sont le limonène, le terpinolène et le β -phellandrène. Le (E)-hotriénol cité pour la première fois dans les fruits mûrs du *Vaccinium angustifolium* a été caractérisé en se basant sur les données de la littérature (Sefton *et al.*, 1989).

En considérant la composition chimique de l'huile essentielle des autres espèces du

Vaccinium étudiés, il semble que l'espèce *Vaccinium corymbosum* est à 70 % composé d'acides, l'acide acétique étant le composé principal. Les terpènes identifiés dans cette espèce en faible portion sont le linalol, le géraniol, le citronellol et l'hydroxycitronellol. Les arômes du *Vaccinium myrtillus* sont caractérisés par la présence de faibles produits volatils, par exemple, le (*E*)-hex-2-én-1-ol, le 3-méthylbutanoate d'éthyle et le butanoate d'éthyle. Les autres espèces sont signalées comme étant pauvres en produits volatils (*V. uliginosum*, *V. ashei*) (MacLeod *et al.*, 1990a).

Contrairement à ce qu'on a été observé dans les quatre espèces de *Vaccinium* (*V. myrtillus*, *V. uliginosum*, *V. ashei* et le *V. corymbosum*), le fruit du bleuet ne semble pas contenir d'alcool benzylique qui est typique à ces espèces (MacLeod *et al.*, 1990b), mais il a été retrouvé dans le fruit mûr du *Vaccinium angustifolium*, sous forme glycosidique.

Tableau 7: La composition de l'huile essentielle des fruits mûrs.

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
hexanal	0,5	798	1088
hexan-1-ol	0,4	877	1360
heptan-2-ol	0,9	909	1330
benzaldéhyde	0,3	962	1530
oct-1-én-3-ol	0,3	982	1457
limonène	1,0	1032	1193
β -phellandrène	0,5	1035	1199
non identifié	0,6	1081	-
<i>cis</i> -oxyde de linalol fur.	0,8	1083	1437
octan-1-ol	0,8	1089	1560
terpinolène	2,1	1099	1288
nonan-2-one	1,5	1104	1372
linalol	24,1	1111	1555
nonan-2-ol	1,9	1113	1525
(<i>E</i>)-hotriénol	3,0	1116	-
alcool phényléthylique	0,3	1121	-
non identifié	0,4	1160	-
terpin-1-én-4-ol	1,3	1179	1610
<i>para</i> -cymén-8-ol	1,5	1185	1659
α -terpinéol	19,1	1190	1699
salicylate de méthyle	0,8	1192	1770
non identifié	1,1	1214	-
non identifié	0,9	1217	-
<i>trans</i> -carvéol	2,0	1219	1833
citronellol	3,5	1231	1796

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
géraniol	7,9	1261	1849
(Z)-déc-2-éнал	1,1	1268	1651
non identifié	3,9	1287	-
(E,E)-déca-2,4-diéнал	1,5	1323	-
eugéanol	2,0	1362	2158
α -cédrène	0,9	1421	1562
non identifié	2,7	1520	-
non identifié	0,8	1719	-
non identifié	1,7	1793	-
octadécane	0,5	1799	-
hexadécanoate de méthyle	0,9	1905	2200
acide hexadécanoïque	1,2	2016	2921
Total	96,6 %		

3.1.6 Composition de l'huile essentielle des racines.

L'huile essentielle des racines est composée principalement d' α -terpinéol (30,5%), du salicylate de méthyle (12,5%) et du (E)-non-2-éнал (10,1%). L'odeur de l'huile essentielle des racines serait dû à l'association de ces trois constituant majeurs, qui occupent 53,0 % des produits volatils. L' α -terpinéol à son état pur a une odeur florale sucrée et il est signalé dans plusieurs espèces végétales (*Pinus clausa*, *Pinus elliotti*, *Thymus caespitius*, *Thymus cilicius* et autres) qui constituent sa principale source naturelle (Lawrence, 1992). Le salicylate de méthyle, identifié dans l'huile essentielle des racines à une concentration

d'environ 12 %, est connu pour son influence sur la qualité des tisanes contenant la fleur du jasmin en corrélation avec d'autres produits volatils de cette fleur (Lawrence, 1992). Cette présence dans les racines pourrait donc expliquer l'appréciation des tisanes à base des racines du *Vaccinium angustifolium* chez les autochtones du Labrador (Black, 1980).

L'huile essentielle des racines est constituée d'un mélange terpénique atteignant une concentration 80 % des composés oxygénés.

Tableau 8: La composition de l'huile essentielle des racines.

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
hexanal	1,3	798	1086
non identifié	0,8	960	-
oct-1-én-3-ol	2,0	982	-
2-pentyl furane	1,4	1005	-
1,8-cinéole	2,5	1032	1195
(E)-oct-2-éanal	1,2	1066	1402
para-cyménène	0,9	1098	1435
nonan-2-ol	1,4	1113	1531
nonanal	1,7	1115	1402
non identifié	1,0	1143	-
non identifié	2,6	1164	-
bornéol	3,5	1167	1691
terpin-1-én-4-ol	2,2	1177	1622
α -terpinéol	30,5	1188	1691
salicylate de méthyle	12,1	1189	1759

Composé	DB-5		Supelcowax-10
	%	I.K.	I.K.
myrténol	1,0	1192	1759
(<i>E</i>)-non-2-énal	10,1	1213	1485
pulégone	1,9	1238	1691
pipéritone	2,1	1254	1707
acétate de bornyle	1,2	1291	1567
(<i>E,E</i>)-déca-2,4-diéнал	3,8	1291	1794
non identifié	1,4	1359	-
β -caryophyllène	1,7	1413	1588
non identifié	1,5	1455	-
acide dodécanoïque	1,2	1448	-
non identifié	1,7	1577	-
Total	92,7%		

3.2. Analyse semi-quantitative des huiles essentielles.

Au tableau 9, on retrouve les résultats récapitulatifs de principaux constituants des huiles essentielles des parties aériennes et des racines du *Vaccinium angustifolium*, et à la figure 8 la variation des principaux constituants dans toutes les parties de la plante. À partir de ces résultats, il semblerait que les produits communs à toutes ces parties soient: l' α -terpinéol avec une concentration plus importante dans les racines et dans les fruits mûrs et l'hexanal qui est inférieure à 6 % dans toutes les parties analysées. Le linalol est présent seulement dans les parties aériennes de la plante, où il se manifeste à une concentration relativement élevée dans les fleurs à 29,5 % suivi des fruits mûrs à 24,1 % et des fruits verts à 18,3 %. Le géraniol est également présent dans les parties aériennes mais c'est dans les bourgeons qu'il se rencontre en concentration relativement plus élevée (19,0%). Les composés majeurs en communs des fleurs et des bourgeons de fleurs (le linalol et α -terpinéol) semblent être synthétisés au niveau des bourgeons de fleurs mais leur concentration est importante dans l'huile essentielle des fleurs. Un comportement semblable pour le géraniol pouvait être retrouvé dans ces deux parties, mais on remarque une concentration élevée dans les bourgeons de fleurs. Cette diminution du géraniol est probablement associée à une synthèse d'autres produits volatils, pendant l'évolution de la plante. À cause de la différence non accentuée, dans la composition d'autres constituants des fleurs et des bourgeons, il n'a pas été possible de dégager les différences.

Lors de l'évolution du fruit de *Vaccinium angustifolium*, il est possible qu'un nombre de réactions métaboliques se produisent accompagnés des variations importantes

dans la composition chimique des produits volatils. Les fruits verts, rouges et mûrs sont riches en trois composé majeurs, que sont; le linalol, l' α -terpinéol et le géraniol. Dans les trois cas, la concentration de ces composés est légèrement plus petite dans les fruits rouges, mais ces derniers ont une concentration plus élevée des composés à six atomes de carbone (C_6). Ces composés connus dans des mécanismes de formation des sucres (Bedoukian, 1992), leur quantité ne cesse d'augmenter dès la formation des fruits verts. Il est donc probable qu'ils se retrouvent à de telles concentrations dans les fruits rouges (Gagnon *et al.*, 1989).

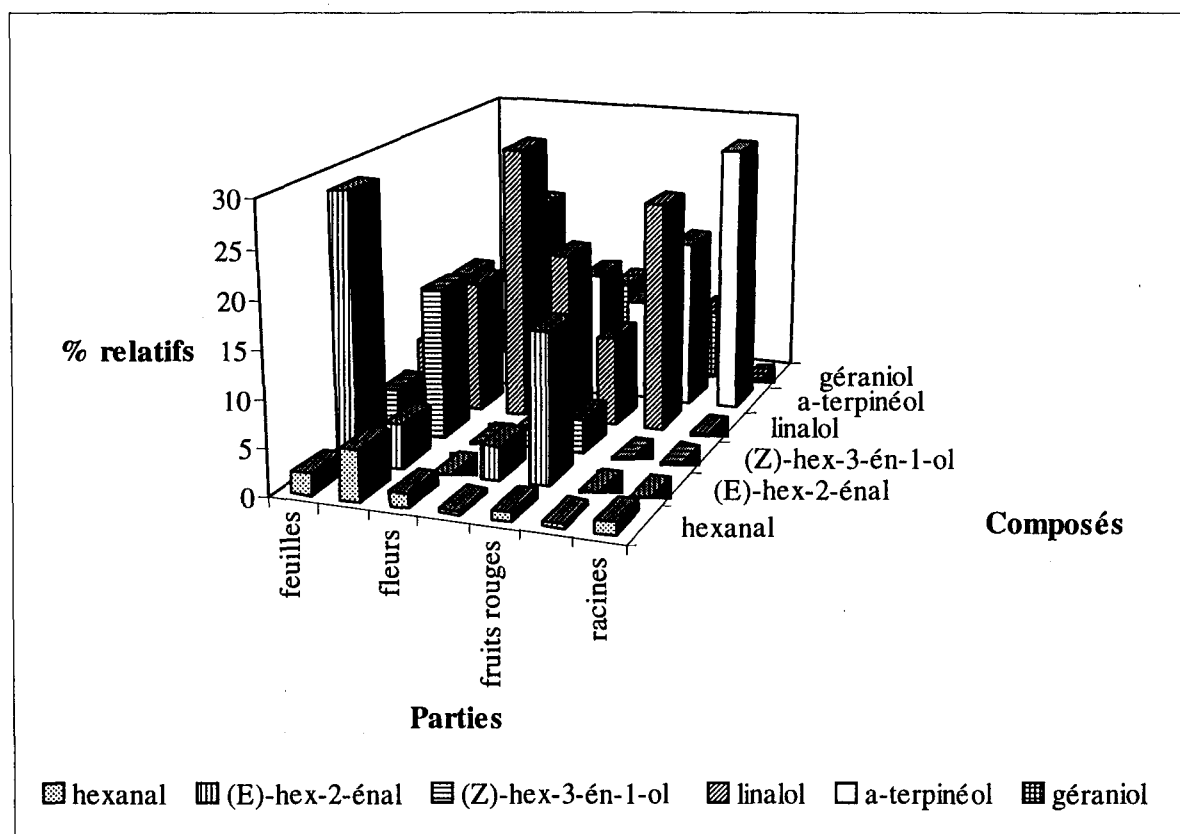


Figure 8: Composition de différentes parties du bleuet.

Une faible concentration d'hexanal a été retrouvée dans les fruits mûrs et verts, mais cette

diminution pourrait être associée à la dégradation des produits volatils labiles lors des mécanismes d'extraction faisant intervenir la chaleur (McGill *et al.*, 1977).

Tableau 9: La composition de différentes parties du bleuet nain.

Composé				Fruits			racines
	feuilles	bourgeons	fleurs	verts	rouges	mûrs	
hexanal	2,3	5,3	1,5	0,4	1,0	0,5	1,3
(<i>E</i>)-hex-2-éanal	28,5	4,7	-	3,5	15,9	-	-
(<i>Z</i>)-hex-3-én-1-ol	4,8	16,2	-	2,3	3,6	-	-
(<i>E</i>)-hex-2-én-1-ol	0,8	3,2	-	0,6	1,1	-	-
<i>para</i> -cymène	-	-	0,6	0,4	0,6	-	-
limonène	0,6	-	1,2	0,4	0,9	1,2	-
<i>para</i> -cyménène	-	-	3,3	3,2	0,4	-	0,9
linalol	7,4	14,4	29,5	18,3	9,7	24,1	-
<i>para</i> -cymén-8-ol	-	-	1,1	2,0	1,4	1,3	-
α -terpinéol	12,7	4,0	7,2	13,8	11,7	18,1	28,9
citronellol	1,3	-	-	0,5	-	0,4	-
géraniol	4,2	19,0	6,4	10,3	4,0	7,9	-
(<i>Z</i>)-déc-2-éanal	0,8	1,0	0,3	0,4	0,4	1,1	-

3.3. Analyse semi-quantitative des produits volatils.

La méthode de Likens-Nickerson est une technique dans laquelle l'extraction par solvant et l'entraînement à la vapeur sont réalisés simultanément. L'intérêt majeur de ce système est d'utiliser de très faibles quantités de solvants (Maarse *et al.*, 1981; Merckx *et al.*, 1990).

Dans le cas présent, une extraction à pression normale a été effectuée pendant 90 minutes sur les échantillons des fleurs, des fruits verts, rouges et mûrs. En se basant sur le tableau 10 relatif aux résultats de la méthode de Likens-Nickerson et d'hydrodistillation, on peut constater que dans la zone des composés oxygénés surtout les aldéhydes à C₆, la méthode d'extraction-distillation permet d'extraire des concentrations relatives plus élevées en ces constituants que la méthode d'hydrodistillation. Ceci peut être dû aux rendements de récupération de certains constituants volatils toujours meilleurs avec la méthode de Likens-Nickerson. Ces rendements de récupération varient de 16~107 % pour la méthode d'entraînement à la vapeur et de 89~112,1 % pour la méthode de distillation-extraction (Gagnon *et al.*, 1989). Certains constituants dont les rendements sont supérieurs à 100 %, proviennent de la transformation biochimique de certains composés sous l'action de la chaleur (McGill *et al.*, 1977). Ainsi la quantité plus élevée de (*E*)-hex-2-éanal dans les produits volatils des fruits du processus de Likens-Nickerson est probablement due à la destruction des produits labiles de la matière végétale.

Tableau 10: Composition des huiles essentielles (H.E.) et des extraits au Lickens-Nickerson (L.N.).

Composé	% relatifs au DB-5							
	Fleurs		Fruits verts		Fruits rouges		Fruits mûrs	
	H.E.	L.N.	H.E.	L.N.	H.E.	L.N.	H.E.	L.N.
hexanal	1,5	1,6	0,6	0,4	1,0	3,3	0,5	0,4
(E)-hex-2-éanal	-	-	3,5	7,1	11,2	15,0	-	-
(Z)-hex-3-én-1-ol	-	-	2,3	4,7	3,6	12,0	-	-
(E)-hex-2-én-1-ol	-	-	0,5	0,5	-	-	-	-
hexan-1-ol	-	-	0,3	-	0,6	0,9	0,4	0,4
heptan-2-ol	0,9	0,7	0,2	-	-	-	-	0,9
α -pinène	1,0	0,4	-	-	0,3	-	-	-
sabinène	-	-	-	-	0,9	-	-	-
β -pinène	-	-	0,8	0,9	1,0	0,8	-	-
oct-1-én-3-ol	-	-	-	-	2,4	1,3	-	-
<i>para</i> -cymène	0,6	0,6	-	0,4	-	-	-	-
limonène	1,0	1,2	-	0,4	-	0,9	1,0	1,2
<i>cis</i> -oxyde de linalol furan.	0,8	0,7	2,4	2,7	2,8	3,6	0,8	0,5
<i>para</i> -cyménène	3,3	2,9	3,2	4,2	0,4	3,5	-	-
terpinolène	-	-	-	-	-	-	2,1	2,0
linalol	29,5	25,6	18,3	18,3	10,3	10,4	24,1	25,0
<i>para</i> -cymén-8-ol	1,6	1,4	2,0	1,9	1,4	1,2	-	-
α -terpinéol	11,5	10,1	13,8	17,0	11,7	13,3	19,1	20,2
γ -terpinéol	-	-	0,5	0,7	1,2	0,8	-	-
nérol	1,5	0,4	0,5	0,7	-	-	-	0,4
citronellol	1,8	1,6	4,7	4,6	1,6	1,2	3,5	3,3
géraniol	6,4	5,6	10,3	8,7	4,0	3,7	7,9	7,5
eugénol	0,4	0,3	0,6	1,6	-	-	2,0	1,9

Le système d'entraînement à la vapeur offre des concentrations meilleures ou semblables à celles du système de Likens-Nickerson pour le linalol, le géraniol, l'eugénol et le citronellol. En effet, le rendement de récupération pour ces alcools dans le système d'entraînement à la vapeur est toujours meilleur ou équivalent, comparé à celui du système d'extraction Likens-Nickerson (Gagnon *et al.*, 1989).

Étant donné que les rendements de récupération utilisés pour évaluer les deux processus d'extraction sont basés sur des mélanges échantillons commerciaux, il est impossible de prédire les rendements réels de récupération de chaque produits volatils contenus dans les fruits utilisés. Seul le rendement global peut être déterminé.

La présence d'enzymes capable de catalyser les réactions d'oxydation des acides gras dans la matière végétale est connue depuis longtemps (Siedow, 1991). L'acide linoléique et l'acide linoléique étant les constituants des membranes cellulaires des plantes, ces acides n'agissent avec les enzymes que s'ils sont à l'état libre (Siedow, 1991). La réaction des lipides et des acides gras pour produire les composés à six atomes de carbones (C₆) catalysés par les enzymatiques est connu sous le nom de "voie biochimique d'activité lipoxygénase" (Slusarenko *et al.*, 1993). La rupture enzymatique de l'acide linoléique conduit à une série de produits volatils, à odeur caractéristique des végétaux. Tributaire de la source enzymatique, l'activité lipoxygénase sur l'acide linoléique aboutit aux acides 9- et 13-hydroperoxylinoléique (Siedow, 1991).

La figure 9 montre le mécanisme d'hydropéroxyde liase sur l'acide 13-hydro-péroxylinoléique pour former les produits à C₆ dans les haricots (*Phaseolus vulgaris* (L.)) (Slusarenko *et al.*, 1993). La réaction aboutit au (Z)-hex-3-éanal, qui par son instabilité se transforme en (Z)-hex-3-én-1-ol, (E)-hex-2-én-1-ol, (E)-hex-3-én-1-ol ou en (E)-hex-2-éanal (Slusarenko *et al.*, 1993). Un mécanisme semblable se serait produit dans les différentes parties du *Vaccinium angustifolium* étudiées, où ces composés se retrouvent. Le tableau 11 résume le comportement de ces produits dans les feuilles, les bourgeons de fleurs, les fleurs, les fruits verts, rouges et mûrs du bleuet nain. La place occupée par ces composés dans l'ensemble de l'huile essentielle des parties étudiées est de 39,3 % dans les feuilles, 34,1 % dans les bourgeons de fleurs, 4,2 % dans les fleurs 7,3 % dans les fruits verts, 21,3 % dans les fruits rouges et 1,2 % dans les fruits mûrs. Il n'est pas possible d'expliquer les fluctuations majeurs observées à l'endroit des fruits, mais comme mentionnée dans les sections précédentes, ces produits entrent dans la synthèse des sucres et se serait pour cette raison qu'ils se trouvent en grande concentration dans les fruits rouges avant de se transformer en sucre dans les fruits mûrs (Bedoukian, 1992). Ces composés, malgré leur faible quantité dans les haricots (*Phaseolus vulgaris*), se sont montrés d'excellents bactéricides et fongicides. Suivant la dose appliquée, le (E)-hex-2-éanal s'est montré plus efficace que le (Z)-hex-3-én-1-ol (Slusarenko *et al.*, 1993). Faute de temps, il ne nous a pas été possible de vérifier si l'huile essentielle des feuilles du bleuet qui détiennent 32,2 % de ces deux composés, est dotée de telles propriétés.

Tableau 11: Les composés de l'activité lipoxygénase.

Composé	% au DB-5 par l'entraînement à la vapeur					
	Feuilles	B.de Fleurs	Fleurs	F. Verts	F. Rouges	F. Mûrs
hexanal	2,3	5,3	1,5	0,4	1,0	0,4
(<i>E</i>)-hex-2-éнал	28,2	4,7	-	3,5	15,8	-
(<i>Z</i>)-hex-3-én-1-ol	4,8	16,2	-	2,3	3,6	-
hexan-1-ol	0,9	3,4	1,6	-	0,6	0,4
(<i>Z</i>)-hex-2-én-1-ol	0,8	3,2	-	0,6	1,1	-
hexan-3-ol	0,7	-	-	-	-	0,4
Total (%)	37,7%	32,8%	3,1%	6,8%	22,1%	1,2%

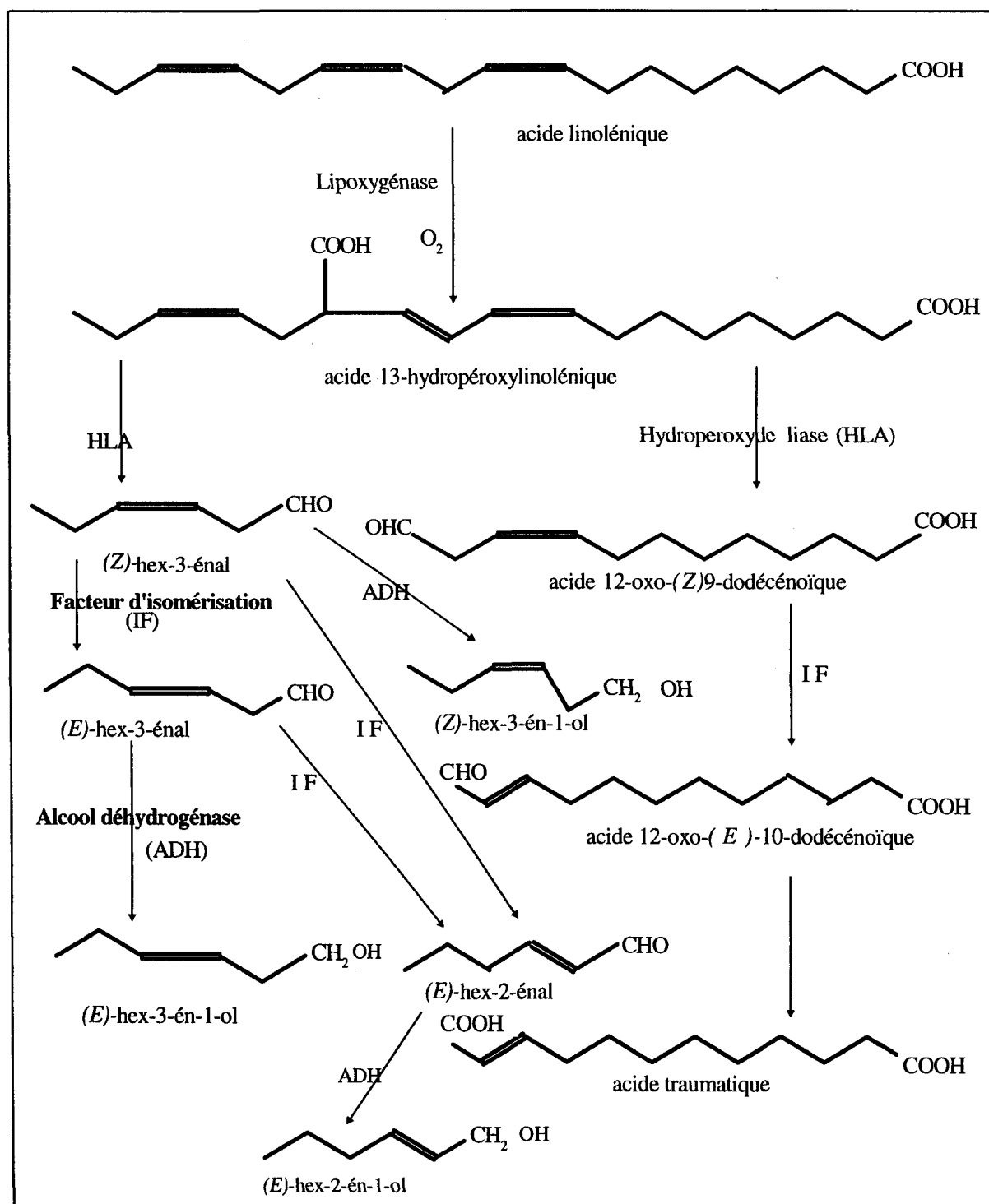


Figure 9 : Processus de l'activité lipoxygénique (Slusarenko *et al.*, 1993).

Dans certains cas, l'évaluation des composés en C₆ permet d'évaluer l'intensité de l'odeur des fruits. Afin de garantir la bonne qualité des raisins et du vin, la récolte des raisins doit être effectuée lorsque la concentration de ces produits est au maximum (Gómez *et al.*, 1995). Le manque de ces constituants dans l'huile essentielle des fruits mûrs alors qu'ils se trouvent dans les fruits rouges ne peut être expliqué, à partir de ces travaux.

Dans le tableau 12, on retrouve le rendement (sec) en huile essentielle des différentes parties du *Vaccinium angustifolium*. En se basant sur ces calculs, il en découle que l'espèce caractérisée n'est pas riche en huile essentielle. Le rendement oscille autour de 0,04 %, à l'exception des racines où ce rendement est de 0,007 %.

Tableau 12: Rendement en huiles essentielles.

Parties de la plante	Rendement (w/w) en %
Racines	0,007
Feuilles	0,045
Fleurs	0,020
Bourgeons	0,044
Fruits verts	0,054
Fruits mûrs	0,056
Fruits rouges	0,030

3.4. Analyse qualitative d'aglycones volatils des glycosides

L'importance des produits volatils obtenus par les méthodes d'extraction non classiques, se fait de plus en plus sentir. Souvent, ces méthodes, qui font recourt aux enzymes aboutissent à de nouvelles structures chimiques liés des glycosides et peuvent se retrouver dans toutes les parties d'une plante (Stahl-Biskup *et al.*, 1993).

Les aglycones volatils des glycosides ont été identifiés dans plusieurs fruits comestibles, parmi lesquels, se retrouve la mangue (Adedeji *et al.*, 1992), le fruit du cognassier (Winterhalter *et al.*, 1988), le fruit de la passion (Winterhalter, 1990), la prune, l'abricot, la pêche (Krammer *et al.*, 1991), la tomate (Marlatt *et al.*, 1992; Buttery *et al.*, 1987), la papaye (Schwab *et al.*, 1989), la pomme (Schwab *et al.*, 1988), le kiwi (Takeoka *et al.*, 1986) et le raisin (Strauss *et al.*, 1987).

Lors de l'hydrolyse enzymatique en utilisant la β -glucosidase et la cellulase, 18 aglycones de glycosides des fruits verts et mûrs du bleuet ont été identifiés (tableau 13). Les aglycones volatils de glycosides obtenus par la β -glucosidase dans les fruits verts sont composés de 1-hydroxylinalol, du 3-oxo- α -ionol (7,8 %), d'eugénol (5,7 %) et du nonan-2-ol (5,7 %). Le 1-hydroxylinalol (8,0 %), l'alcool benzylique (6,9 %) et le nonan-2-ol (5,7 %) sont les principaux composés obtenus par la cellulase dans les mêmes fruits.

Les glycosides des fruits mûrs hydrolysés par la β -glucosidase sont composés du nonan-2-ol, de l'heptan-2-ol, de l'eugénol et du benzaldéhyde, les glycosides des mêmes fruits hydrolysés avec la cellulase sont composés du nonan-2-ol, de l'heptan-2-ol et de l'eugénol.

Le 3-oxo- α -ionol ou le (7E)-9-hydroxymegastigma-4,7-dièn-3-one est un composé identifié pour la première fois sous forme lié dans les raisins (Strauss *et al.*, 1987). Son odeur fait penser au tabac où il a été retrouvé dans un rapport huile essentielle/aglycone de 40 à 1 (Baumes *et al.*, 1994a). Depuis sa découverte, il a été caractérisé dans plusieurs fruits, mais sous forme glycosidique seulement (Baumes *et al.*, 1994b; Adedeji *et al.*, 1992; Krammer *et al.*, 1991; Sefton *et al.*, 1989).

3.5. Analyse semi-quantitative des aglycones volatils.

Au le tableau 13, on retrouve les huiles essentielles et les aglycones volatils des glycosides des fruits verts et mûrs du bleuet sont présentés. Dans ce tableau, le linalol et l'eugénol se trouvent dans tous les extraits, mais seul le linalol se trouve dans l'huile essentielle à une concentration considérable. Si d'autres composés considérés en communs, la concentration de la fraction aglycone est toujours supérieure à la concentration de la fraction d'huile essentielle, ce qui coïncide avec les autres cas étudiés (Ho *et al.*, 1990) à l'exception du géraniol. L'heptan-2-ol caractérisé dans les fruits mûrs, a été identifié dans les glycosides du gingembre comme l'aglycone volatil principal et son rôle biochimique est

loin d'être clair (Ho *et al.*, 1990).

Tableau 13: Composition quantitative et comparative des aglycones de glycosides et des huiles essentielles extraits des fruits.

Composé	% relatif sur colonne DB-5					
	H.E.		β-glucosidase		cellulase	
	mûrs	verts	mûrs	verts	mûrs	verts
(Z)-hex-3-én-1-ol	-	2,3	1,4	3,1	1,0	4,1
hexan-1-ol	-	0,4	2,8	3,1	2,9	3,7
heptan-2-ol	0,9	-	10,3	4,6	8,1	5,7
benzaldéhyde	0,5	-	7,4	4,4	2,5	-
alcool benzylique	-	-	2,7	-	1,5	6,9
cis-oxyde de linalol furan.	1,6	2,4	-	1,6	-	4,5
linalol	24,1	18,3	4,2	1,7	2,5	2
nonan-2-ol	1,8	-	14,3	5,7	16,9	5,9
alcool phényléthylque	-	-	3,4	3,1	4,5	2,5
acide benzoïque	-	-	1,7	1,7	4,2	1,8
salicylate de méthyle	-	-	2,2	2,2	1,3	3,4
para-tert-butylphénol	-	-	3,0	-	1,0	-
géraniol	7,5	10,3	-	3,5	1,0	2,8
eugénol	1,9	1,6	7,8	5,7	8,6	5,7
1-hydroxylinalol	-	-	5,6	14,3	4,9	8,0
3-oxo-α-ionol	-	-	3,9	7,8	2,7	-
3-oxorétro-α-ionol	-	-	1,6	-	1,0	-
Total (%)⁴			72,3	64,0	64,6	59,6

⁴. Ne comporte pas les composés non identifiés.

La quantité de benzaldéhyde dans les glycosides des fruits mûrs obtenue par la β -glucosidase est environ 7,4 %. Ce composé d'odeur aromatique sucrée, rare dans les ressources naturelles, se retrouve de plus en plus dans les aglycones des glycosides (Lawrence, 1992). À l'air libre, il s'oxyde très rapidement en acide benzoïque (Clark, 1995). Ainsi l'acide benzoïque trouvé dans les aglycones volatils des glycosides des fruits serait le résultat d'une autoxydation du benzaldéhyde. Cette affirmation ne pourra être vérifiée que si la cinétique de ces deux produits est mesurée dans ces extraits.

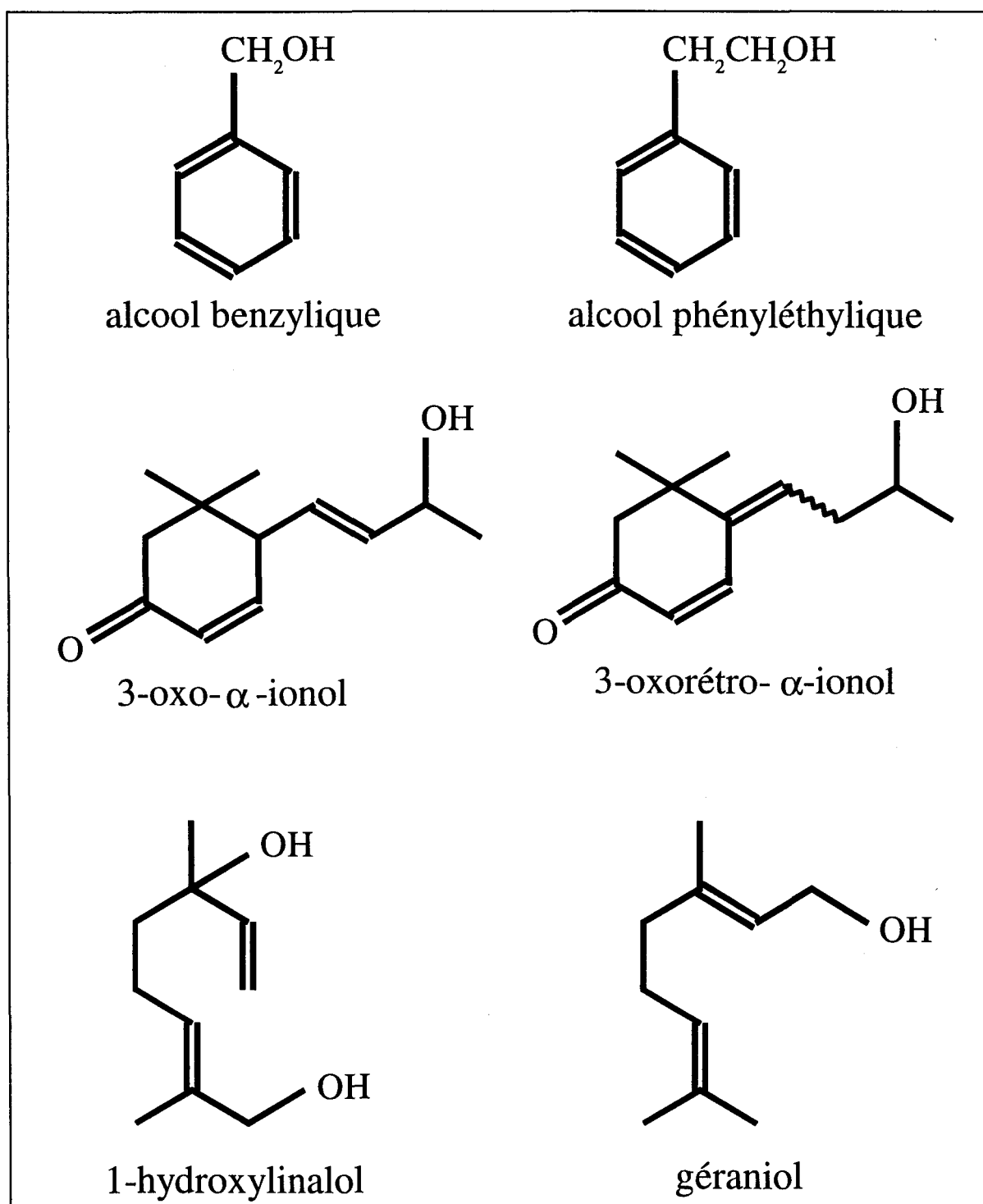


Figure 10: Structures de quelques aglycones.

Tableau 14: Rendement en aglycones volatils des glycosides.

Partie de la plante	Rendement w/w (%)
Glycosides des fruits verts par la cellulase	0,023
Glycosides des fruits verts par la β -glucosidase	0,023
Glycosides des fruits mûrs par la cellulase	0,020
Glycosides des fruits mûrs par la β -glucosidase	0,021

L'étude des rendements en aglycones volatils obtenus (tableau 14) semble démontrée que le rendement est semblable pour les deux stades de fruits mais inférieurs aux rendements en huiles essentielles des mêmes fruits (tableau 12).

CONCLUSION.

Le *Vaccinium angustifolium* est une plante nordique qui se trouve dans les régions sud-est du Canada et le nord-est des États Unis d'Amérique. Elle est principalement exploitée en alimentation pour le goût agréable de son fruit.

Les principaux composés de l'huile essentielle et d'autres produits volatils des parties aériennes et souterraines de la plante constitués en majorité des monoterpènes ont été identifiés. Les produits volatils liés ou les aglycones volatils des glycosides dans les fruits verts et mûrs du *V. Angustifolium* ont été caractérisés. Pour ces différentes parties examinées, nous avons remarqué que les feuilles sont principalement composées du (*Z*)-hex-2-én-1-ol, du (*E*)-hex-2-éanal, du (*Z*)-hex-3-én-1-ol, du linalol et d' α -terpinéol et du géraniol. Ces produits totalisent à eux seuls 60% de la composition totale de l'huile essentielle des feuilles. Les bourgeons des fleurs sont formés à 83% des composés en C₆, du linalol, du nonan-2-ol, d' α -terpinéol, du citronnellol et du géraniol. L'huile essentielle des fleurs est en grande partie composées de l'octan-2-ol, du géraniol, du *para*-cyménène, du linalol, du nonanal et d' α -terpinéol. Le géraniol, l' α -terpinéol, le linalol, le *cis*-oxyde de linalol, le (*Z*)-hex-3-én-1-ol et le (*E*)-hex-2-éanal totalisent 51% de l'ensemble d'huile essentielle des fruits verts. 51% de la composition de l'huile essentielle obtenue dans les fruits rouges est constitué par le (*E*)-hex-2-éanal, l'oct-1-én-3-ol, le *cis*-oxyde de linalol, le linalol, l' α -terpinéol et le géraniol. Les fruits mûrs sont à 54 % composés principalement du linalol, d' α -terpinéol, du citronnellol et du géraniol. Les racines ou les rhizomes sont à 56 % composées de 1,8-cinéole, du bornéol du terpin-1-én-4-ol, d' α -terpinéol, du salicylate de

méthyle et du non-2-énal.

La méthode de Likens-Nickerson ne semble pas être souhaitable pour les composés thermosensibles, car elle est susceptible d'introduire plus d'artefacts que la méthode d'hydrodistillation, mais présente de bons rendements d'extraction. Les feuilles sont riches en composés C₆, mais les fruits mûrs, supposés en avoir n'en contiennent que très peu.

Les principaux constituants d'aglycones volatils de glycosides des fruits verts et mûrs identifiés, sont: le benzaldéhyde, le linalol, l'alcool benzylique, l'eugénol, l'heptan-2-ol, le nonan-2-ol, l'alcool phényléthylique et le 3-oxo- α -ionol. Ils constituent 60 % de la quantité totale d'aglycones volatils des glycosides des fruits mûrs. Seul le linalol et l'eugénol est commun aux huiles essentielles et aglycones des fruits analysés. Le rendement faible en produits volatils associé à toutes les parties examinées a permis d'affirmer que le bleuet est une plante pauvre en huile essentielle et en d'autres produits volatils libres et liés. L'objectif de caractériser les produits volatils du *Vaccinium angustifolium* a été atteint, mais d'éventuelles utilisations des produits caractérisés n'ont pas été examinées.

BIBLIOGRAPHIE.

- Adams, R.P., 1989. Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectroscopy. Academic Press, U.S.A., 302 p.
- Adedeji Jide, Hartman G. Thomas, Lech J. and Chi-Tang Ho, 1992. Characterization of Glycosidically Bound Aroma Compounds in the African Mango (*Mangifera indica* L.). J.Agric. Food Chem., **40**(4), 665-661.
- Ambid C. et Feron G., 1988. Les glycosides: intérêt dans l'industrie des arômes et des parfums. Colloque des 7^{ième} Journées Internationales, Huiles Essentielles Digne-les-Bain, 136-143.
- Anderson R.W. and Teeter N. J., 1975. Atlantic Lowbush Blueberries. Canadian Farm Economics, **11**, 1-8.
- L. Raymond and Bayonove L. Claude, Aubet C. Christophe, 1994a. Absolute Configuration of Free and Bound 3-Hydroxy- β -damascone and of 3-oxo- α -Ionol β -D-Glucopyranoside in Tobacco. J. Essent. Oil Res., **6**(6), 601-606.
- Baumes L. Raymond, Christophe C. Aubet, Ziya Y. Günata, Win De Moor, Claude L. Bayonove and Tapiero Claude, 1994b. Structures of Two C₁₃-Norisoprenoid Glucosidic Precursors of Wine Flavour. J. Essent. Oil Res., **6**(6), 587-599.
- Bedoukian Z.Paul, 1992. Bedoukian's 48th annual review. Perfumery and Flavour Materials. Perfumer & Flavorist, **17**(3), 1-30.
- Belitz H. D. and Grosch W., 1987. Food Chemistry. Springer Verlag, Berlin, 774 p.
- Black J. Meredith, 1980. Algonquim Ethnobotany. An Interpretion of Aboriginal Adaptation in S. W. Québec. National Museums of Canada, 266 p.

- Brunéton Jean, 1993. Pharmacognosie, phytochimie et plantes médicinales. 2^{ième} édition. Tec & Doc. Lavoisier, Paris. 915 p.
- Buchbauer Gerhard, 1993. Biological Effects of Fragrances and Essential Oils. Perfumer & Flavorist, **18**(1), 19-24.
- Buttery Ron G. , Teranishi Roy and Ling Louisa C. , 1987. Fresh Tomato Aroma Volatiles: A Quantitative Study. J. Agric. Food Chem., **35**(4), 540-544.
- Christen P. and A. López-Munguía, 1994. Enzymes and Food Flavor. A Review. Food Biotechnology, **8**(2&3) 167-190.
- Clark George S., 1995. An Aroma Chemical Profile: Benzaldehyde. Perfumer & Flavorist, **20**(3) 53-60.
- Collin Guy, Hachey J. M., Simard S., Vernin G. and Fraisse D., 1988. Extraction and GC-MS Analysis of Essential oil of *Comptonia peregrina* (L.) Coulter. J. Flavour & Fragrance, **3**, 65-68.
- Collin J. Guy, Jean France-Ida and Lord D., 1992. Essential Oils and Microwave, Extracts of Cultivated Plants. Perfumer and Flavorist, **17**, 34-41.
- Croteau Rodney, 1987. Biosynthesis and Catabolism of Monoterpenoids. Chem. Rev., **87**(5), 929-954.
- Doneche Bernard, 1993. Les acquisitions récentes en chromatographie du vin. Applications à l'analyse sensorielle des vins. Tec & Doc. Lavoisier, Paris. 249 p.

Eck Paul, 1988. Blueberry science. Rutgers University Press. 320 p.

Evans M.B. and Haken J.K., 1989. Review, Recent Developments in the Gas Chromatographic Retention Index Scheme. *J. Chrom.*, **472**, 93-127.

Gagnon J. M. and Marcoux A.M., 1989. A Comparative Study of Three Procedures for the Isolation of Volatile Flavour Compounds from a Model Solution. *Acta Alimentaria* **18**(3), 283-297.

Gagnon Michel, Collin G.J. et Côté J., 1989. Étude sur la composition des arômes de bleuet, *Vaccinium angustifolium* Ait., durant la maturation et l'entreposage. Colloque, Produits naturels d'origine végétale (tenue à l'Université du Québec à Chicoutimi). LASEVE, Université du Québec à Chicoutimi, 241-248.

Garnero J., 1978. L'évolution des méthodes et techniques d'analyse dans l'étude de la composition chimique des huiles essentielles. *Labo-pharma Problèmes et Techniques* n° 277.

Gómez Encarna and Martinez Adrian 1995. Changes in Volatile Compounds during Maturation of some Grapes Varieties. *J. Sc. Food Agric.*, **67**, 229-233.

Guenther, E. 1948. The Essential Oils, vol.1. Krieger Publishing Co., Florida. 427p.

Günata Y. Z, Bayonove C. L., Baumes R. L. and Cordonnier R.E., 1985. The Aroma of Grapes. *J. Chrom.*, **331**, 83-90.

Günata Y.Z., Bayonove C. L., Cordonnier R.E., Arnould A. and Galzy P., 1990. Hydrolysis of Grapes Monoterpenyl Glycosides by β -Glucosidase. *J. Agric. Food Chem.*, **50**(4), 499-506.

- Hay Robert and K.M., Waterman Peter G., 1993. Volatile Oil Crops, Their Biology Biochemistry and Production. Longman Scientific & Technical, U.K. 185 p.
- Ho Chi-Tang, Wu Ping and May-Chien Kuo, 1990. Glycosidically Bound Aroma Compounds in Ginger (*Zingiber officinalis* Roscoe). J. Agric. Food Chem., **38**(7), 1553-1555.
- Honkanen Erkki and Hirvi Timo, 1983. The Aroma of Blueberries. J. Sci. Food Agric., **34**, 992-998.
- International Trade Centre, UNCTAD/GATT, 1993. Repport, Market Research File on Selected Essential Oils. 169 p.
- Ismail Amr Abdelfattah, 1969. Certain Physical, Chemical Changes Associated with the Ontogeny of the Blueberry Fruit. Thesis. Univ. of Maine. 130p.
- Jean France-Ida, 1992. Analyse de produits naturels de *Taxus canadensis*. Mémoire, Université du Québec à Chicoutimi. 104 p.
- Jennings W. and Shibamoto T., 1980. Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatile by Glass Capillary Chromatography. Academic Press, NY. 472 p.
- Kaiser, R.E., 1970. Retention Data Indices in Gas Chromatography. Chromat., **3**, 127-133.
- Kalt Willy, Shannon M. E. and Miner G., 1994. *Vaccinium* Extract in Pharmaceutical Products. Repport, Wild Blueberry Association of North America and Wild Blueberry Producers Association of Nova Scotia. 44 p.

Kloct Van der S.P., 1988. The genus *Vaccinium* in North America. Agriculture Canada. 201p.

Krammer G., Winterhalter P., Schwab M., and Schreier P., 1991. Glycosidically Bound Aroma Compounds in the Fruits of *Prunus* Species: Apricot (*P. armeniaca*, L.), Peach (*P. persica*, L.) and Yellow Plum (*P. domestica*, L. ssp. *Syriaca*). J. Agric. Food Chem., **39**(4), 778-781.

Kurt B.G. Torssell, 1983. Natural Products Chemistry. John Willy & Sons Limited. 401 p.

Lachance Y., 1980. Le bleuët nain au Québec. Ministère de l'agriculture des pêcheries et de l'alimentation du Québec. Productions spontanées, colmar 209-224.

Lawrence Brian M., 1991. Progress in Essential Oils. Rose Oil and Extracts. Perfumer & Flavourist, **16**(3), 43-77.

Lawrence Brian M., 1992. Essential Oils as Sources of Natural Aroma Chemicals. Perfumer & Flavourist, **17**(5), 15-28.

Lawrence Brian M., 1992. Progress in Essential Oils. Perfumer & Flavourist, **17**(3), 61-76.

Lawrence Brian M., 1976. Progress in Essential Oils. Flav. and Fragr., **1**(5), 11-13.

Lemieux Gilles-H, René Vereault, Suzie Perron et Gilles Vachon, 1991. L'applicabilité de l'irrigation par aspersion dans les bleuëtiers du Saguenay-Lac-Saint-Jean. Rapport pour le syndicat des producteurs de bleuët du Québec. 61p.

Likens S.T. and Nickerson G.B., 1964. Detection of Certain Constituents in Brewing Products. Am. Soc. Brewing Chem., Proc., 5-13.

- Lucaccioni F., Deneyer R. et Tilquin B., 1993. Pour une analyse des huiles essentielles
Chimie nouvelle, **11**(43),1253-1257.
- Maarse H. and Belz R., 1981. Isolation Separation of Volatile Compounds in Aroma
Research. Akademie-Verlag, Berlin, 290 p.
- MacLeod A. and J. Morton I.D., 1990a. Food Flavour. Part C, The Flavour of Fruits.
Chapter IV. The flavour of Berries. Elsevier. 125-193p.
- MacLeod A. J. and Morton I.D., 1990. Food flavour. Part C, The Flavour of Fruits. Chapter
VI. 'Minor' tropical fruits - mango, papaya, passion fruit and guava. Elsevier. 221-280 p.
- Marie-Victorin, 1964 Flore Laurentienne, 2^{ème} édition, Les presses de l'Université de
Montréal , 925 p.
- Marlatt C., Ho C-T. and Chien M., 1992. Studies of Aroma Constituents Bound as
Glycosides in Tomato. J. Agr. Food Chem., **40**(2), 249-252.
- McGill A.S. and Hardy, R., 1977. Artefact Production in Distillation-Extraction Apparatus
when Used to Extract the Volatile Flavorous Components of Cod. J. Sci. Food Agric.,
28, 89-92.
- Merkx Y.M. and Svendsen A. Barhein , 1990. Recovery of some Polar Volatile Compounds
by Combined Hydrodistillation-Solvent Extraction using a Likens-Nickerson Apparatus.
Sci. Pharm., **58**, 25-27.
- Ohloff G., 1990. Scents and Fragrances. Odors and Their Chemical Perspectives.

Springer-Verlag, Berlin. 238p.

Parliment H. Thomas and Kolor Michael G., 1975. Identification of Major Volatile Components of Blueberry. *J. Food Sci.*, **40**, 762-763.

Parliment, T.H., 1977. Blueberry flavour. U. S. Patent, 4,041,185.

Rajeswara Rao, Bhaskaruni R. And Kakaraparthi P. Sastry, 1990. Variation in Yields and Quality of Geranium, under Varied Climatic and Fertility Conditions. *J. Ess. Oil Res.*, **2**(2),73-79.

Richard Hubert et Multon J. L., 1992. Les arômes alimentaires. Tec & Doc. Lavoisier Paris. 439 p.

Sandra Pat and Bichi Carlo, 1987. Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis. 350 p.

Schreier Peter, Friedrich Drawert and Junker Albrecht, 1976. Identification of Volatile Constituents from Grapes. *J. Sci. Food Chem.*, **24** (2), 331-336.

Schwab W. and Schreier P., 1988. Simultaneous Enzyme Catalysis Extraction: A Versatile Technique for the Study of Flavor Precursors. *J. Agric. Food Chem.*, **36**(6), 1238-1242.

Schwab W., Mahr C., and Schreier P., 1989. Studies on the Enzyme Hydrolysis of Bound Aroma Components from *Carica papaya* Fruit. *J. Agr. Food Chem.*, **37**(4), 1009-1012.

Schwab Wilfried, Scheller Gerhard and Schreier Peter, 1990. Glycosidically Bound Aroma Components from Sour Cherry. *Phytochem.*, **29** (2), 607-612.

- Sefton A. Mark, George K. Skouroumounis, Ralph A. Massy-Westropp and Williams P., 1989. Norisoprenoids in *Vitis vinifera* White Wine Grapes and Identification of Precursors of a Damascone in these Fruits. *Aust. J. Chem.*, **42**, 2071-2084.
- Sefton A. Mark, Williams Patrick and Winterhalter Peter, 1990. Two Dimensional GC-DCCC Analysis of Glycoconjugates of Monoterpenes, Norisoprenoids and Shikimate Derived. *J. Agr. Food Chem.*, **38**, 1041-48.
- Siedow James N., 1991. Plant Lipoxygenase, Structure and Function. *Ann. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol.*, **42**, 145-188.
- Slusarenko J. Alan, Kevan P. C. Croft and Friedrich Jüttner, 1993. Volatile Products of Lipoxygenase Pathway Evolved from *Phaseolus vulgaris* (L.) Leaves Inoculated with *Pseudomonas syringae* pv *phaseolicola*. *Plant Physiol.*, **101**, 13-24.
- Stahl-Biskup E., 1987. Monoterpene Glycosides, State-of-the-Art. *J. Flav. and Fragr.*, **2**, 75-82.
- Stahl-Biskup E., Intert F., Holthuijzen J., Stengele M. and Schulz G., 1993. Glycosidically Bound Volatiles. A review 1986-1991. *J. Flav. and Fragr.*, **8**, 61-80.
- Stangele Michael and Shahl-Biskup Elisabeth. 1993. Glycosically Bound Volatiles in Peppermint (*Mentha piperita* L.). *J. Ess. Oils Res.*, **5**(1), 13-19.
- Statistique Canada, 1994.
- Strauss C. R., Wilson B., and Williams P.J., 1987. 3-Oxo- α -ionol, Vomifoliol and Roseoside in *Vitis vinifera* Fruit. *Phytochemistry*, **26**, 1995-1997.

Takeoka Gary R. , Güntet M., Flath R. A., Wurz R. E., and Jennings W., 1986. Volatile Constituents of Kiwi Fruit (*Actinidia chinensis* Planch.). *J. Agr. Food Chem.*, **34** (3), 576-578.

Tarjan G., Nyiredy Sz., Györ M., Lombosi E. R., Lombosi T.S., Budahegyi M. V., Mészárosi and Takacs J. M., 1989. A Review, 30th Anniversary of Retention Index According to Kovats in Gas-Liquid Chromatography, *J. Chrom.*, **472**, 1-92.

WBANA (Wild Blueberry Association of North America), 1994. Repport 10 p.

Winterhalter P. and Schreier Peter, 1988. Free and bound C₁₃ Norisoprenoides in Quince (*Cydonia oblonga*, Mill). *J. Agric. Food Chem.*, **36**(6), 1251-1256.

Winterhalter Peter, 1990. Bound Terpenoids in the Juice of Purple Passion Fruit (*Passiflora edulis* Sims). *J. Agric. Food Chem.*, **38**(2), 452-455.

Yamaura T., Tanaka S. and Tobana M., 1989. Light Dependent Formation of Glandular Trichomes and Monoterpenes in Thyme Seedlings. *Phytochemistry*, **28**, 741-744.

ANNEXES.

Annexe 1. Identification par GC et GC/SM.

#	Composé	TR.	I.K.	I.K.	Réf.	MM	1	2	3	4	5	Réf.
1	hexan-3-ol	9,2	796	1193	Laseve	102	59	55	73	31	27	Laseve
2	hexanal	9,4	798	1088	Laseve	100	44	56	41	57	43	Laseve
3	non identifié	7,9	818	-			54	28	43	31	29	-
4	non identifié	9,4	850	-			41	83	55	69	43	-
5	(E)-hex-2-éanal	9,9	857	1218	Laseve	98	41	55	69	42	83	Laseve
6	(Z)-hex-3-én-1-ol	9,9	861	1384	Laseve	100	41	67	55	82	67	Laseve
7	non identifié	9,9	865	-			59	57	43	41	58	-
8	non identifié	10,0	866	-			43	45	71	41	55	-
9	(E)-hex-2-én-1-ol	10,5	874	1404	Laseve	100	57	41	44	82	67	Laseve
10	hexan-1-ol	10,7	877	1360	Laseve	102	56	43	55	42	69	Laseve
11	heptan-2-ol	12,5	909	1331	Laseve	116	45	55	43	41	83	Adams
12	(E,E)-hexa-2,4-diéanal	12,9	916	1391	Laseve	102	81	41	53	96	67	SM
13	α -pinène	14,2	941	1019	Laseve	136	93	92	91	77	79	Laseve
14	non identifié	12,6	960	-			45	55	43	73	41	-
15	propyl benzène	15,7	961	-	Laseve	120	91	120	65	78	105	SM
16	benzaldéhyde	15,7	962	1530	Laseve	106	106	107	77	57	50	SM
17	non identifié	16,9	973	-			43	71	139	41	68	SM
18	non identifié	17,0	975	1112		136	43	71	136	68	69	SM
19	sabinène	17,1	975	1123	Laseve	136	93	69	77	91	41	Laseve
20	(E)-hept-2-éanal	16,9	976	1356	Laseve	112	41	55	83	57	56	SM
21	β -pinène	17,5	976	1106	Laseve	136	93	41	69	91	77	Laseve
22	non identifié	17,3	978	1114	Laseve		43	71	69	139	69	
23	oct-1-én-3-ol	17,6	982	1440	Laseve	128	57	43	72	71	55	Laseve
24	(E,E)-hept-2,4-diéanal	18,5	992	1441	Laseve	118	81	53	67	100	78	SM
25	β -myrcène +	18,2	992	1162	Laseve	136	45	55	43	44	97	Laseve
26	isomère du propyl benzène	18,2	992	-	Laseve	120	93	41	69	79	53	SM
27	non identifié	18,5	992	-			43	71	139	68	81	-
28	octan-2-one	18,5	992	1288	Laseve	120	105	120	77	91	119	SM
29	octan-2-ol	18,7	994	1456	Laseve	130	57	43	41	55	72	Laseve
30	octanal	19,1	999	1302	Laseve	128	43	44	57	56	84	Laseve
31	2-pentyl furane	15,8	1005	1238		138	81	82	138	53	94	SM

#	Composé	TR.	I.K.	I.K.	Réf.	MM	1	2	3	4	5	Réf.
32	non identifié	19,6	1008	-			67	81	68	95	109	
33	β -phellandrène	20,2	1018	1200	Laseve	136	93	91	77	136	92	Laseve
34	non identifié	20,2	1023	-			43	41	44	57	56	
35	para-cymène	20,4	1027	1276	Laseve	134	119	134	91	117	77	Laseve
36	limonène	21,1	1033	1194	Laseve	136	93	68	67	91	79	Laseve
37	1,8-cinéole	21,2	1035	1199	Laseve	154	43	81	71	108	55	Laseve
38	alcool benzylique	24,0	1039	1881	Laseve	108	79	108	28	77	107	Adams
39	benzène acétaldéhyde	21,6	1046	-	Laseve		93	91	79	77	92	Laseve
40	<i>cis</i> - β -ocimène	21,7	1048	1248	Laseve	136	91	92	65	120	51	Laseve
41	γ -terpinène	22,7	1058	1117	Laseve	136	93	91	77	121	136	Adams
42	non identifié	22,3	1058	-			93	79	41	53	67	
43	(<i>E</i>)-oct-2-énal	19,3	1066	1402		126	57	55	41	70	29	SM
44	non identifié	23,2	1066	-			59	43	94	55	68	
45	non identifié	24,1	1079	-			79	43	93	94	137	
46	<i>cis</i> -oxyde de linalol furan.	24,3	1083	1442	Laseve	170	59	43	94	55	68	Laseve
47	octan-1-ol	24,0	1083	1556	Laseve	130	28	32	56	41	55	Adams
48	<i>para</i> -cyménène	25,5	1099	1437	Laseve	132	132	117	115	91	59	Adams
49	terpinolène	25,5	1099	1286	Laseve	136	93	91	77	67	136	Adams
50	nonan-2-one	25,6	1104	-		142	43	58	71	41	57	SM
51	linalol	26,4	1111	1553	Laseve	154	71	43	93	41	55	Laseve
52	nonan-2-ol	26,6	1113	1528	Laseve	144	45	57	127	69	41	Laseve
53	hotriénol	26,7	1116	1611	Laseve	152	71	82	43	67	41	SM
54	myrcénol	26,7	1116	1584		154	59	79	93	43	81	SM
55	nonanal	28,1	1116	1539		144	45	55	41	69	43	SM
56	alcool phényléthylique	26,8	1122	1914	Laseve	122	91	28	92	122	65	Adams
57	non identifié	27,9	1131	-			41	69	67	55	82	
58	terpinen-1-ol	27,9	1131	1594	Laseve	154	43	81	41	136	121	SM
59	non identifié	28,9	1141	-			91	119	134	41	55	
60	non identifié	29,0	1144	-			93	68	67	81	59	
61	benzène acétonitrile	29,0	1145	-		117	117	90	116	89	63	Adams
62	(<i>E,Z</i>)-non-2,6-diéнал	30,2	1159	1567	Laseve	138	41	70	69	27	53	
63	non identifié	29,9	1160	-			69	68	93	41	83	
64	non identifié	30,3	1160	-			93	59	81	43	80	
65	non identifié	26,5	1164	-			146	148	71	75	50	

#	Composé	TR.	I.K.	I.K.	Réf.	MM	1	2	3	4	5	Réf.
66	2,6-diméthyl-octa-5,7-diène-2-ol	30,7	1165	1781	Laseve	154	93	59	81	79	136	SM
67	bornéol	31,1	1169	1700	Laseve	154	95	41	67	43	55	Laseve
68	non identifié	31,1	1169	-			93	79	77	136	80	
69	non identifié	31,1	1173	-			59	93	121	136	81	
70	nonan-1-ol	31,7	1176	1669	Laseve	144	41	55	56	69	43	Adams
71	<i>para</i> -cymén-8-ol	32,0	1179	1850	Laseve	150	43	135	59	91	93	Laseve
72	terpin-1-én-4-ol	32,0	1179	1593	Adams	154	71	43	41	93	43	Adams
73	non identifié	32,6	1186	-			59	93	121	136	43	
74	α -terpinéol	33,0	1190	1696	Laseve	154	59	93	121	136	41	
75	acide benzoïque	32,7	1190	1700		122	105	122	77	51	50	SM
76	γ -terpinéol	33,2	1192	1700		154	121	96	43	42	79	
77	salicylate de méthyle	32,8	1192	1770	Laseve	152	120	152	92	65	63	Adams
78	myrténol	29,3	1192	1759		152	79	91	108	41	77	SM
79	non identifié	33,2	1192	-			109	59	120	79	93	SM
80	estragole	34,7	1193	1683	Laseve	148	148	121	77	91	79	
81	non identifié	33,5	1195	-			159	174	91	128	144	
82	non identifié	33,6	1196	-			121	91	107	93	43	
83	(<i>E</i>)-non-2-énal	30,5	1213	1485		140	41	55	70	43	39	
84	non identifié	34,4	1214	-		152	94	79	67	28	41	
85	non identifié	34,9	1216	-			94	79	67	41	135	
86	nérol	35,0	1217	1813		154	69	41	93	68	67	
87	non identifié	34,6	1217	-			94	79	67	41	81	
88	non identifié	35,1	1219			152	95	43	93	121	136	
89	<i>trans</i> -carvéol	34,7	1219	1833	Laseve	152	109	84	41	39	55	Laseve
90	non identifié	34,8	1221	-			120	91	65	39	109	
91	citronellol	35,8	1231	1766	Laseve	156	41	69	70	67	82	Laseve
92	pulégone	31,9	1238	1691	Laseve	152	81	67	152	109	41	Laseve
93	non identifié	36,9	1248	-			135	82	91	41	69	
94	pipéritone	32,9	1254	1707	Laseve	152	82	110	95	137	39	Laseve
95	non identifié	37,2	1257	-			43	93	119	91	109	
96	géraniol	37,7	1261	1845	Laseve	154	69	41	54	93	53	Laseve
97	(<i>E</i>)-déc-2-énal	38,2	1267	1639	Laseve	154	41	70	43	55	69	SM
98	géraniol	38,9	1278	1751	Laseve	152	41	69	84	55	119	Laseve
99	non identifié	39,4	1286	-		192	192	93	177	121	91	

#	Composé	TR.	I.K.	I.K.	Réf.	MM	1	2	3	4	5	Réf.
100	acétate de bornyle	35,4	1291	1567	Laseve	196	95	43	93	121	136	Laseve
101	non identifié	40,1	1297	-			43	138	125	123	137	
102	para-tert-butylphénol	40,1	1308	-	Laseve	150	135	107	150	77	55	SM
103	non identifié	41,4	1315	-			184	41	43	55	87	
104	non identifié	41,1	1316	-		184	41	43	57	55	87	
105	non identifié	42,9	1316	-			79	43	57	93	40	
106	non identifié	41,7	1319	-			43	138	125	135	123	
107	non identifié	41,4	1321	-			45	95	59	92	55	
108	(<i>E,E</i>)-déca-2,4-diéнал	42,0	1323	1795	Laseve	152	81	41	67	55	95	SM
109	non identifié	42,0	1323	-			79	93	77	41	91	
110	non identifié	41,9	1344	-			71	43	57	55	42	
111	non identifié	43,1	1353	-			43	68	71	41	67	
112	non identifié	44,5	1356	-			81	79	55	54	95	
113	non identifié	44,5	1356	-			157	142	141	172	115	
114	non identifié	44,5	1357	-			95	43	93	41	121	
115	non identifié	40,2	1359	-			164	103	77	149	131	
116	eugénol	44,8	1360	2166	Laseve	164	164	149	77	103	131	Laseve
117	1-hydroxylinalol	44,8	1366	2317	Laseve	170	43	71	68	55	41	SM
118	non identifié	45,5	1375	-			57	43	41	71	56	
119	non identifié	46,5	1382	-			43	105	147	91	175	
120	acétate de géranyle	44,8	1386	1766	Laseve	196	41	43	69	68	93	Laseve
121	non identifié	47,2	1391	-			163	69	41	43	91	
122	non identifié	47,7	1396	-			104	77	105	79	43	
123	non identifié	47,7	1396	-			163	105	121	43	149	
124	β -caryophyllène	44,2	1413	1588	Laseve	204	41	91	79	105	133	Adams
125	α -cédrène	48,7	1421	1562	Laseve	204	119	41	105	93	91	Adams
126	non identifié	49,8	1433	-			43	105	147	91	131	
127	non identifié	50,3	1441	-			69	41	68	55	83	
128	acide dodécanoïque	50,7	1450	-		200	43	69	41	107	157	SM
129	non identifié	46,6	1455	-			43	69	41	151	68	
130	non identifié	51,2	1456	-			43	147	105	91	119	
131	non identifié	51,9	1468	-			177	91	41	57	207	
132	non identifié	53,1	1488	-			165	57	180	43	42	
133	non identifié	53,4	1490	-			165	57	205	180	43	

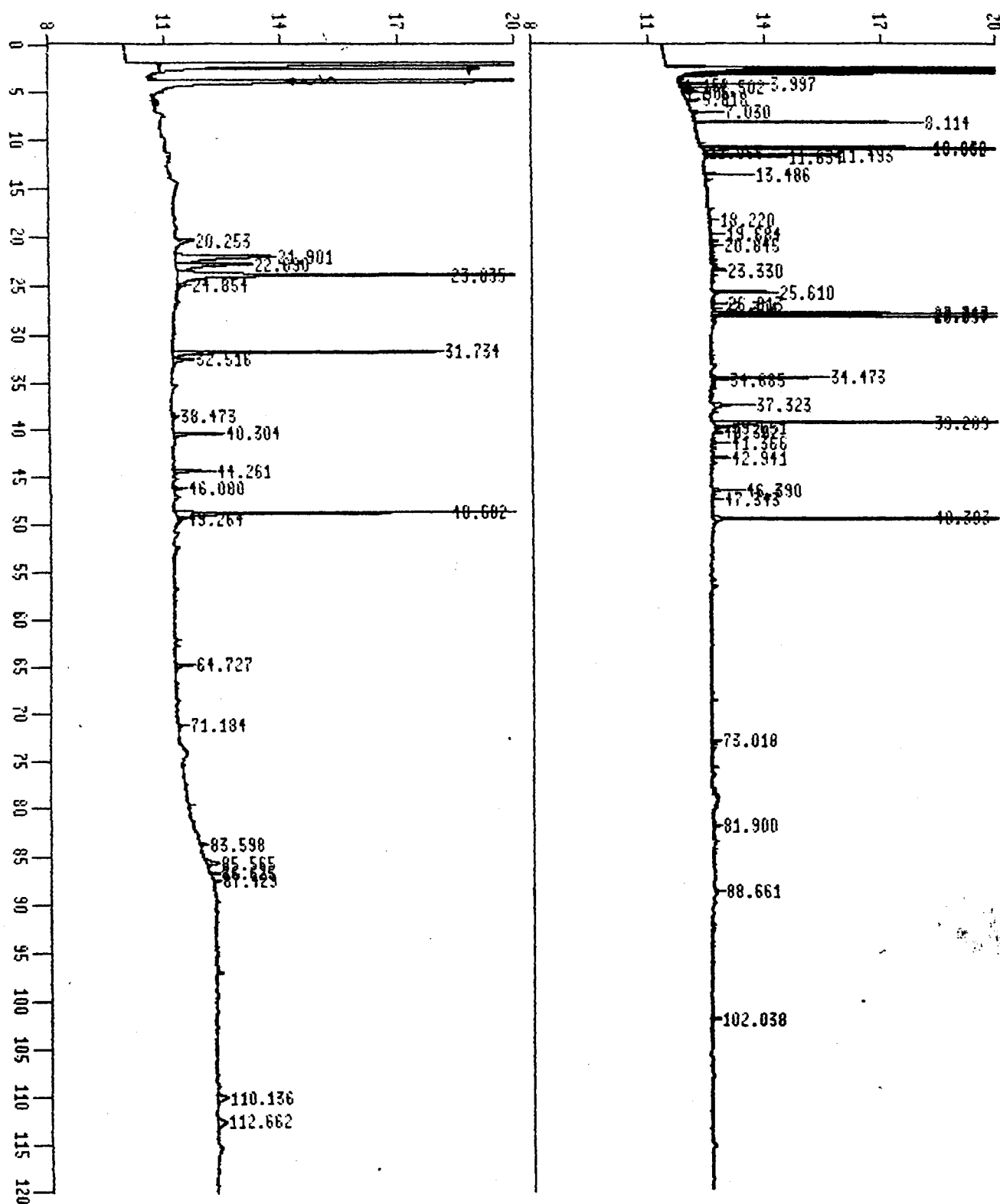
#	Composé	TR.	I.K.	I.K.	Réf.	MM	1	2	3	4	5	Réf.
134	β -ionone	53,3	1491	1918	Laseve	178	177	43	147	123	91	Laseve
135	pentadécane	54,0	1508	-		212	57	43	71	41	85	SM
136	α -farnésène	54,9	1512	1740	Laseve	204	93	41	69	55	107	Adams
137	non identifié	54,9	1515	-			170	169	141	115	57	
138	<i>trans</i> - β -farnésène	54,5	1516	1741	Laseve	204	41	69	93	79	77	Adams
139	non identifié	55,5	1520	-			55	124	137	27	39	
140	(<i>E</i>)-nérolidol	58,2	1566	2041	Laseve	222	69	93	70	107	68	Laseve
141	non identifié	54,4	1577	-			131	159	119	105	143	
142	3-oxo- α -ionol ¹	62,5	1647	2658	Laseve	208	108	109	42	152	45	SM
143	non identifié	62,9	1652	-			119	43	121	41	159	
144	non identifié	63,4	1662	-			121	119	43	136	93	
145	3-oxorétro- α -ionol ²	66,3	1713	2561	Laseve	208	149	45	164	43	121	SM
146	non identifié	67,1	1719	-			43	44	57	55	82	
147	benzoate de méthyle	69,8	1763	-	Laseve	212	105	91	77	212	51	SM
148	non identifié	69,7	1764	-			82	109	41	145	93	
149	non identifié	71,4	1793	-			41	43	55	57	69	
150	octadécane	71,8	1799	-	Laseve	254	57	43	71	85	41	SM
151	non identifié	79,8	1863	-			43	44	73	60	55	
152	nonadécane	86,5	1899	-	Laseve	268	57	43	71	85	51	SM
153	hexadécanoate de méthyle	77,1	1905	2200	Laseve	270	74	87	43	55	57	SM
154	non identifié	87,2	1912	-			79	67	41	55	95	
155	éicosane	87,0	2010	-	Laseve	282	57	43	71	85	41	SM
156	acide hexadécanoïque	82,1	2016	2921	Laseve	256	43	60	73	55	41	SM
157	énéicosane	97,0	2098	-		296	57	43	71	85	41	
158	phytol ³	87,5	2109	2609	Laseve	296	71	70	123	83	99	Adams
159	non identifié	89,2	2110	-			149	150	57	223	55	

¹. Le 3-oxo- α -ionol ou le (*7E*)-9-hydroxymegastigma-4,7-dièn-3-one est identifié pour la première fois dans les fruits du bleuet. Sa caractérisation est rendu possible grâce aux indices de Kovats, qui sont de 1652 sur la colonne DB-5 et de 2658 sur la supelcowax-10 et de son spectre de masse (tableau 13), qui correspondent parfaitement à la littérature (Winterhalter, 1990).

-
- ². Un autre composé isomère du 3-oxo- α -ionol identifié dans les aglycones volatils des glycosides est le 3-oxorétro- α -ionol identifié pour la première fois. Signalé dans le tabac, dans les raisins (Sefton et *al.*, 1989) et dans le fruit de la passion (Winterhalter, 1990), ses indices de Kovats ont été de 1713 sur la colonne non polaire DB-5, de 2561 sur la colonne polaire supelcowax-10 et son spectre de masse correspond à l'authentification signalé dans la littérature (Winterhalter, 1990).
- ³. Le phytol dont les indices de Kovats sur les colonnes DB-5 et supelcowax-10 sont 2109 et 2609 respectivement, a été identifié dans l'huile essentielle des feuilles en se basant sur son spectre de masse. Mais comme nous n'avons pas été en mesure de se procurer un échantillon de phytol pur, une confusion règne sur la concordance de l'indice de Kovats sur la colonne DB-5, qui ne correspond pas à celui de la banque des indices de Kovats du Laseve, ni à la littérature qui nous a servie de référence (Adams, 1989).

Annexe 2.

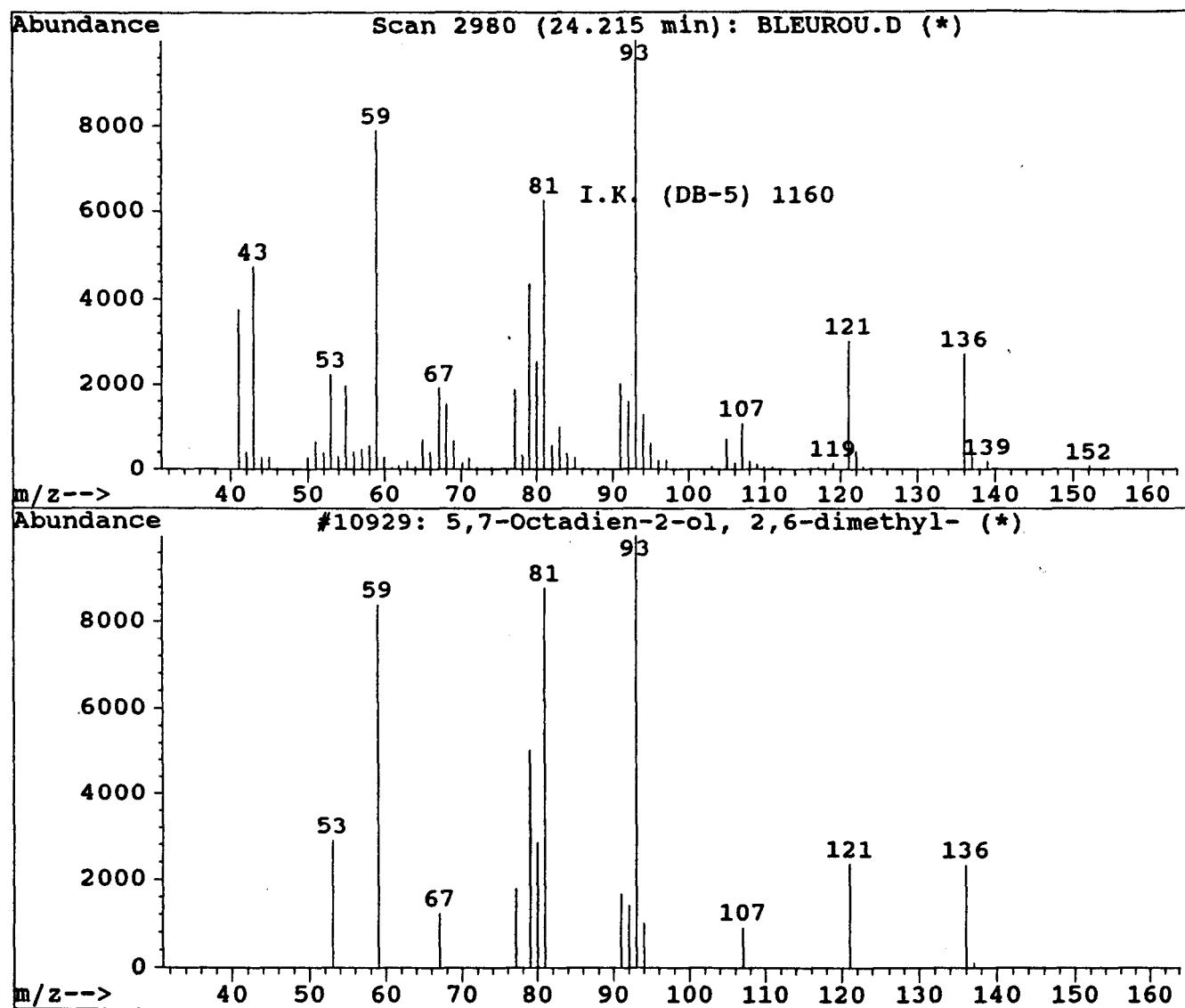
Chromatogramme (CPG) de l'huile essentielle des fruits mûrs et les spectres de masse (SM), quelques constituants extraits du *Vaccinium angustifolium*.



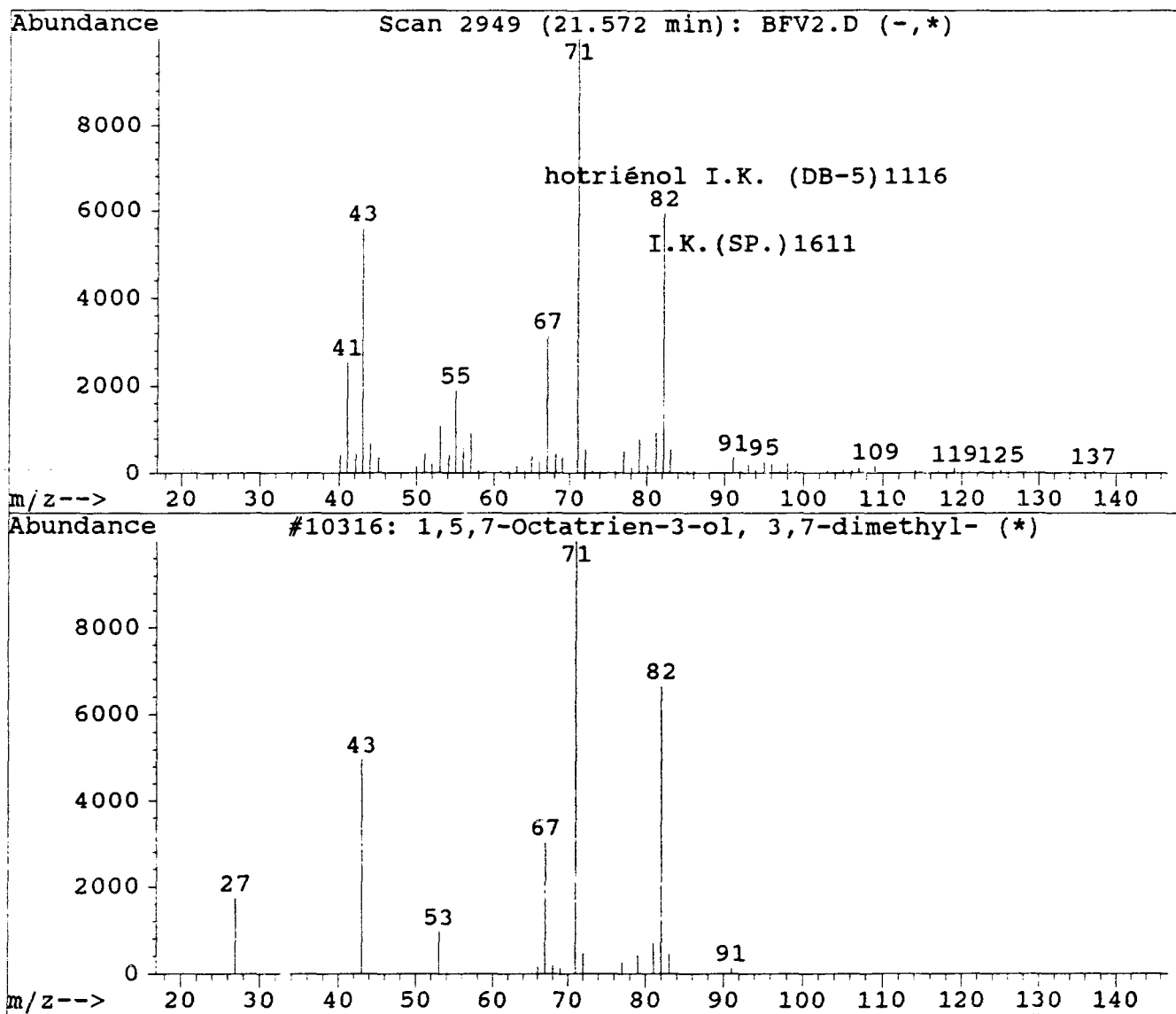
End of plot. Time = 0.00 to 120.01 minutes

Chart speed = 0.16 cm/min

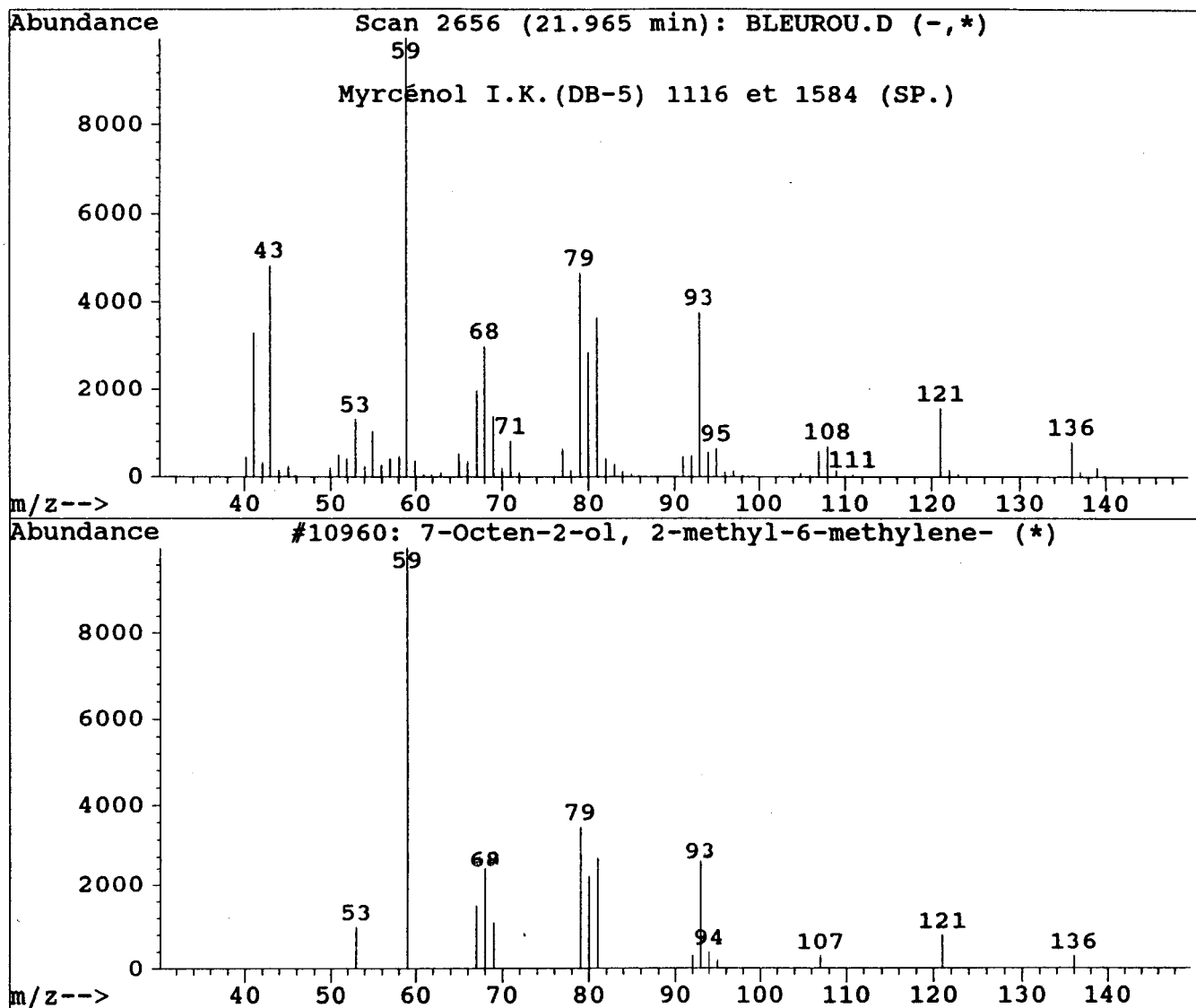
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 90
ID : 5,7-Octadien-2-ol, 2,6-dimethyl-



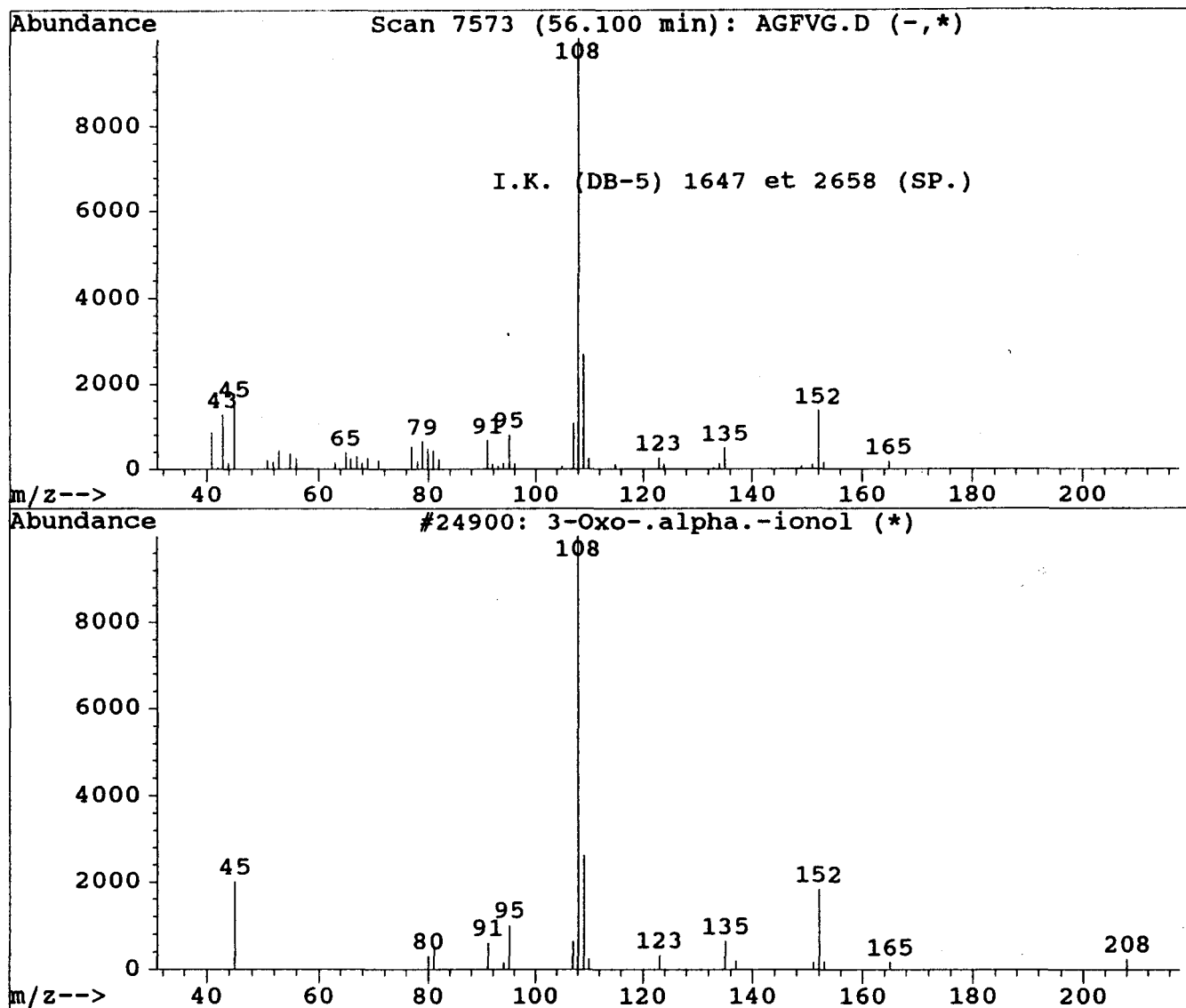
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 78
ID : 1,5,7-Octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl-



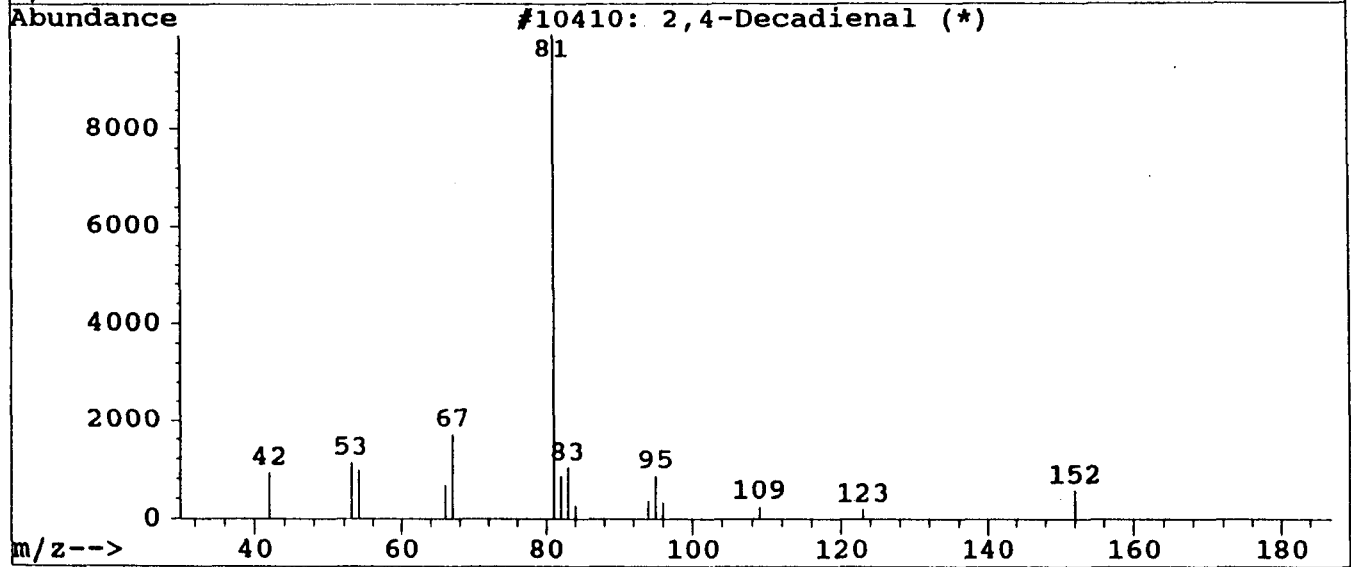
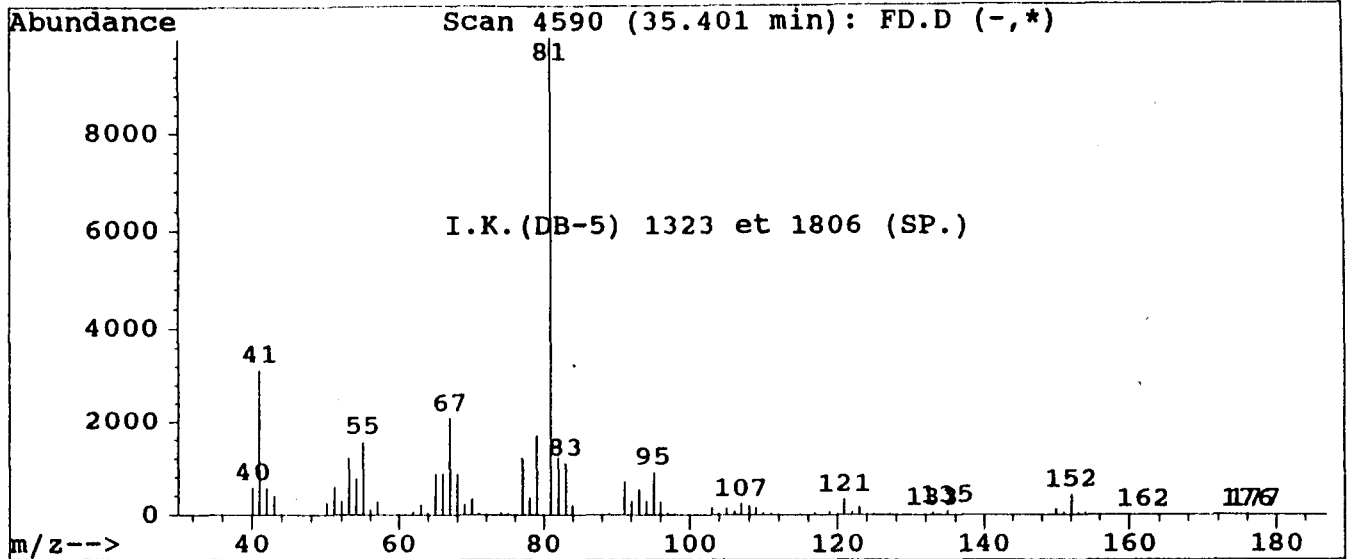
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 90
ID : 7-Octen-2-ol, 2-methyl-6-methylene-



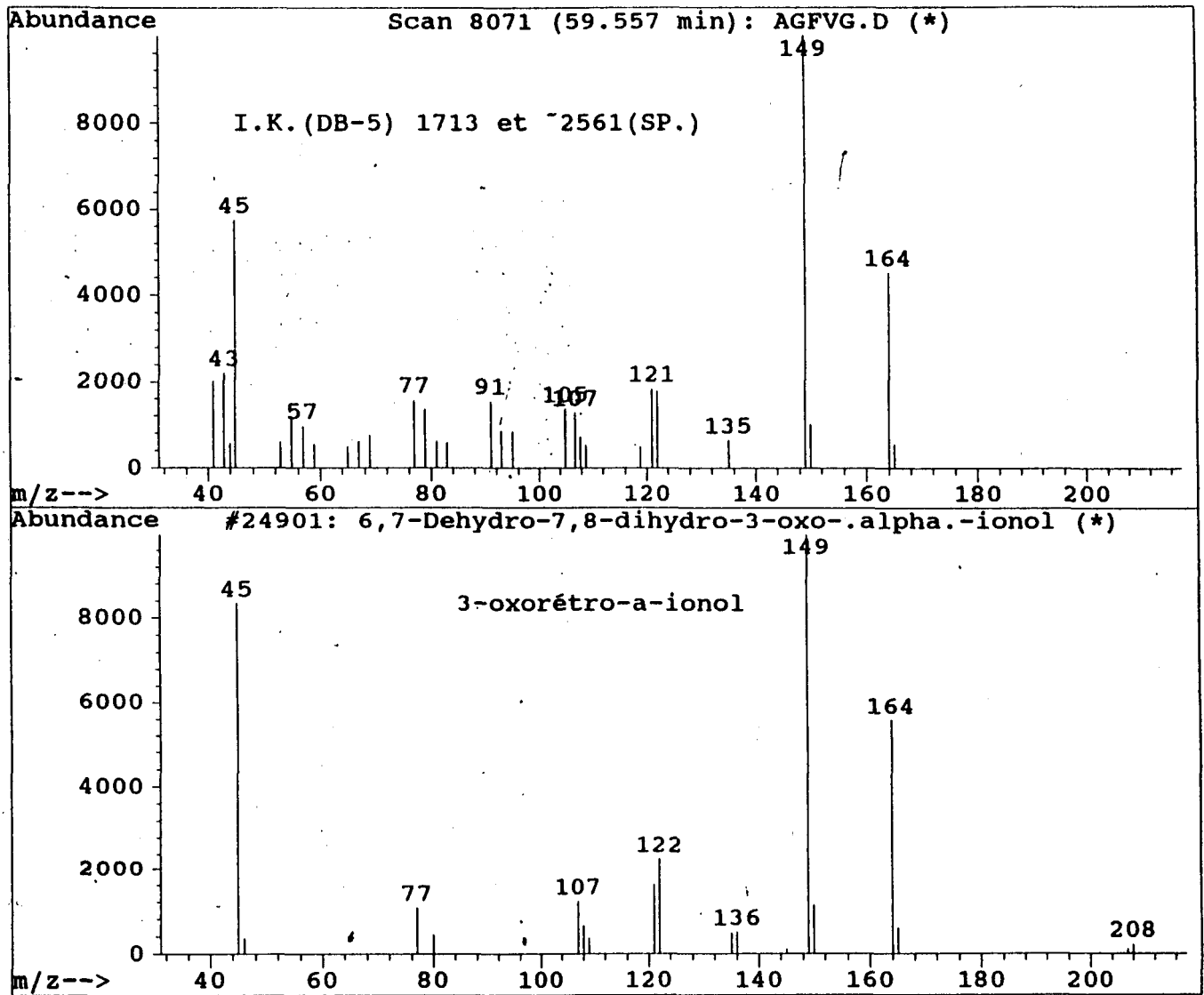
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 83
ID : 3-Oxo-.alpha.-ionol



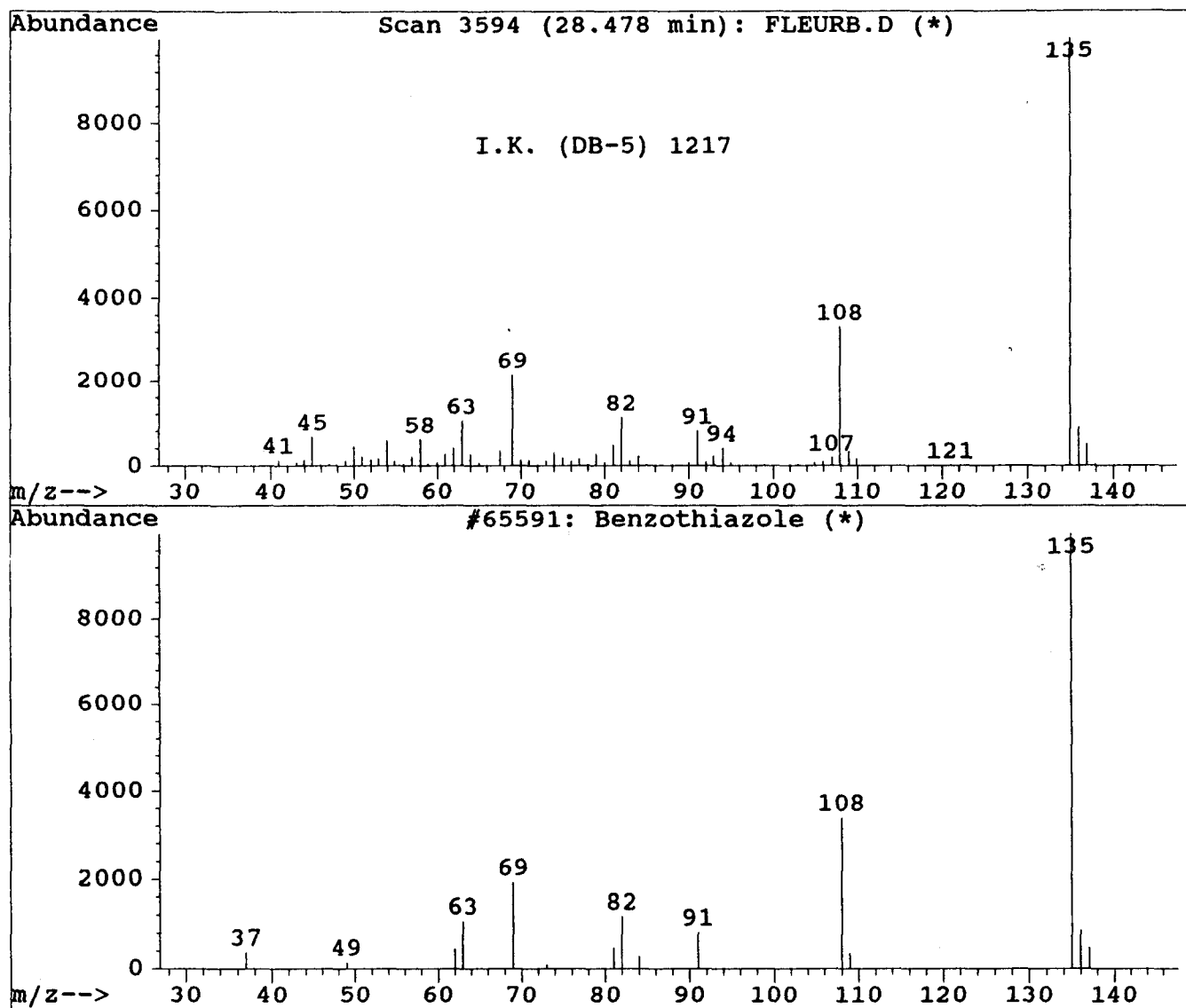
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 81
ID : 2,4-Decadienal



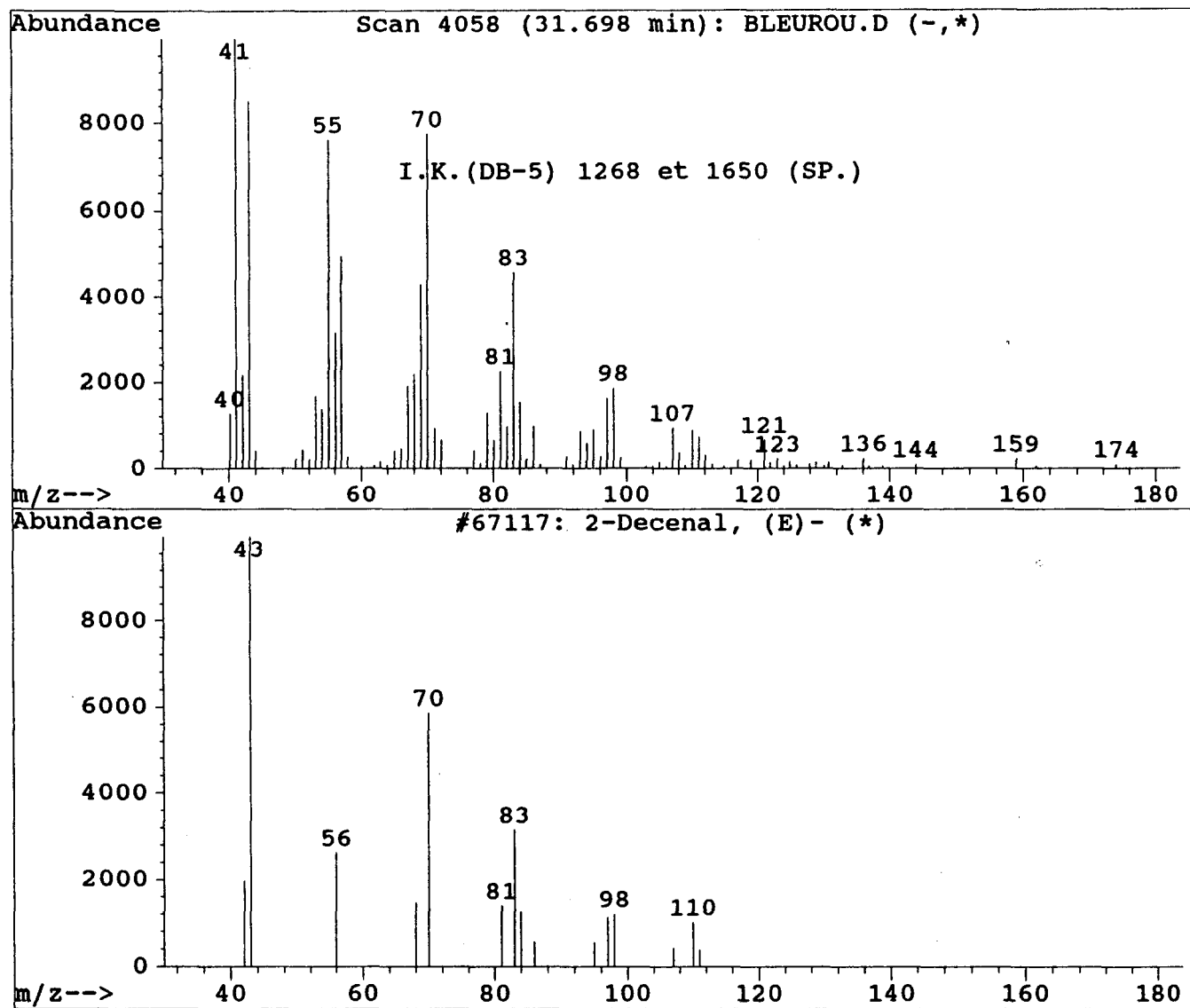
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 90
ID : 6,7-Dehydro-7,8-dihydro-3-oxo-.alpha.-ionol



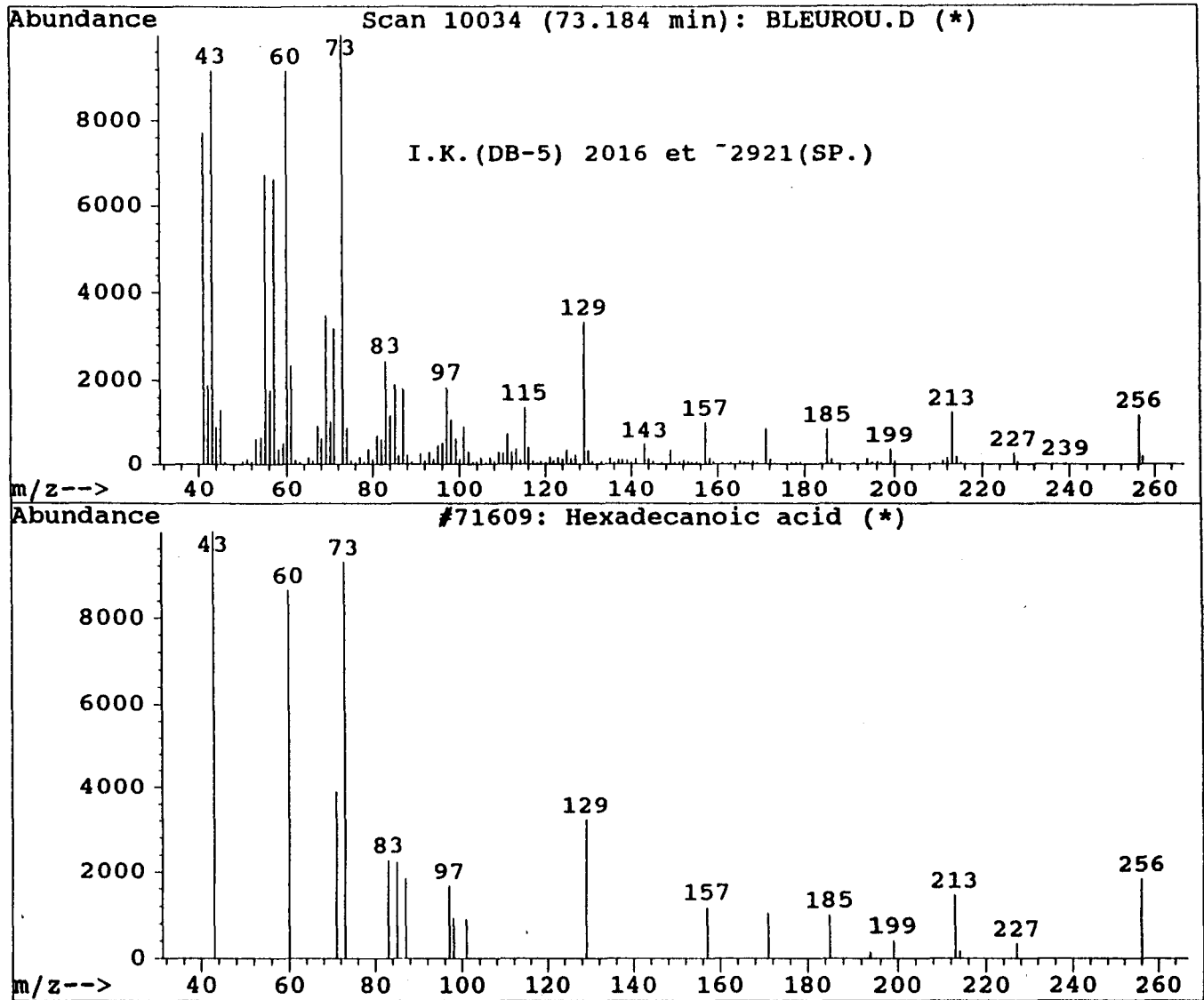
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 95
ID : Benzothiazole



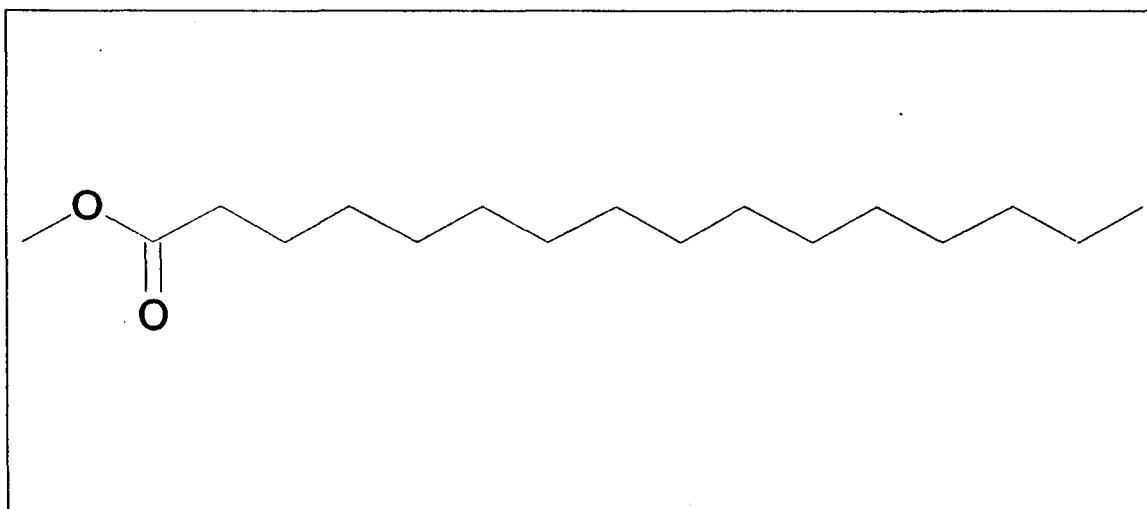
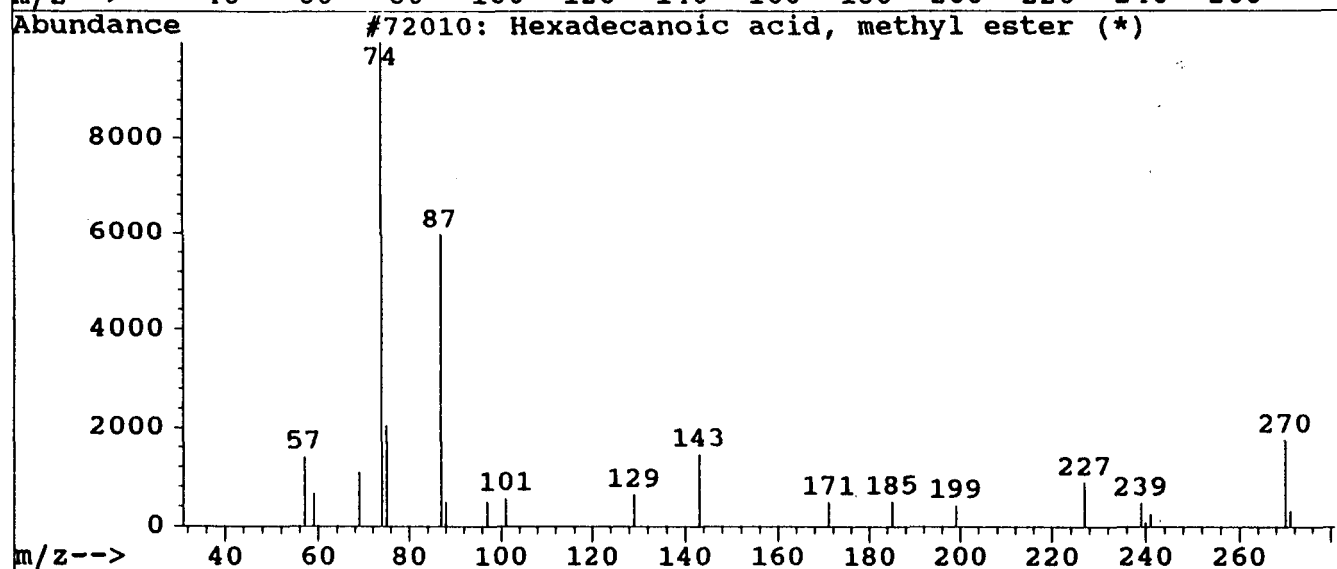
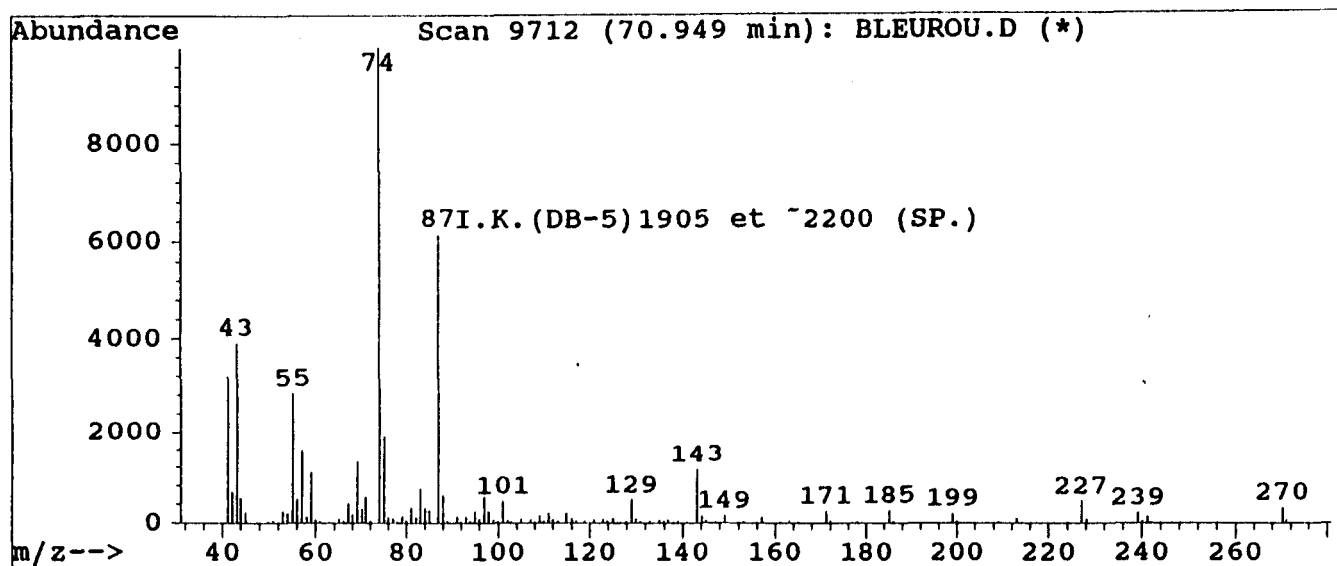
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 86
ID : 2-Decenal, (E)-



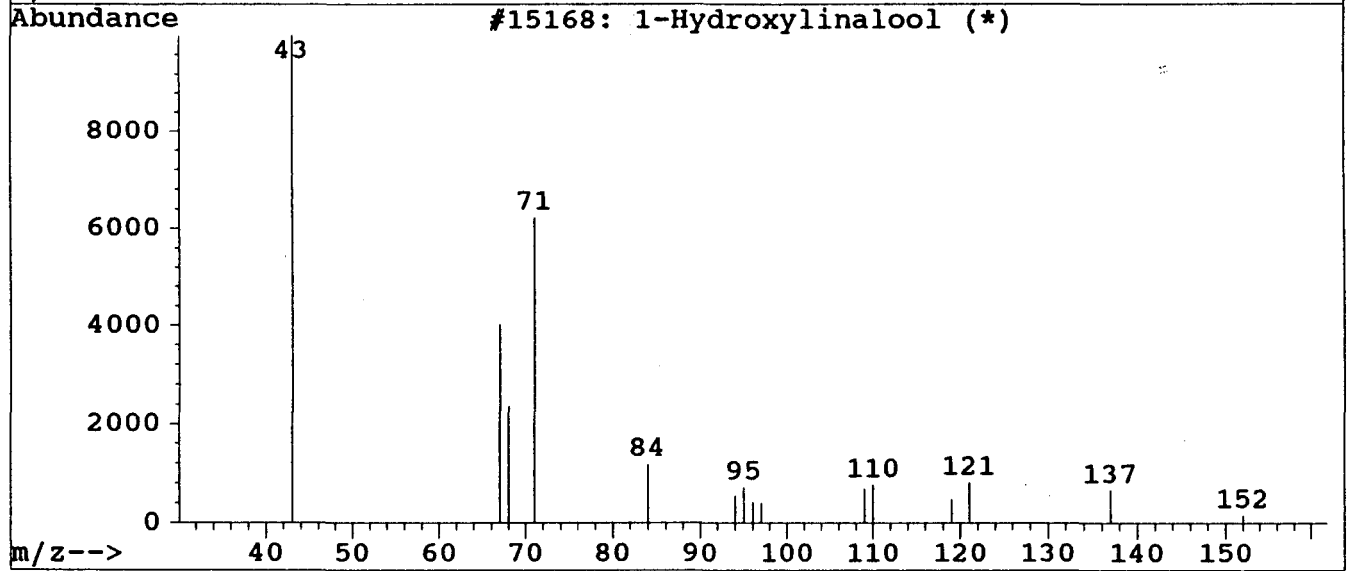
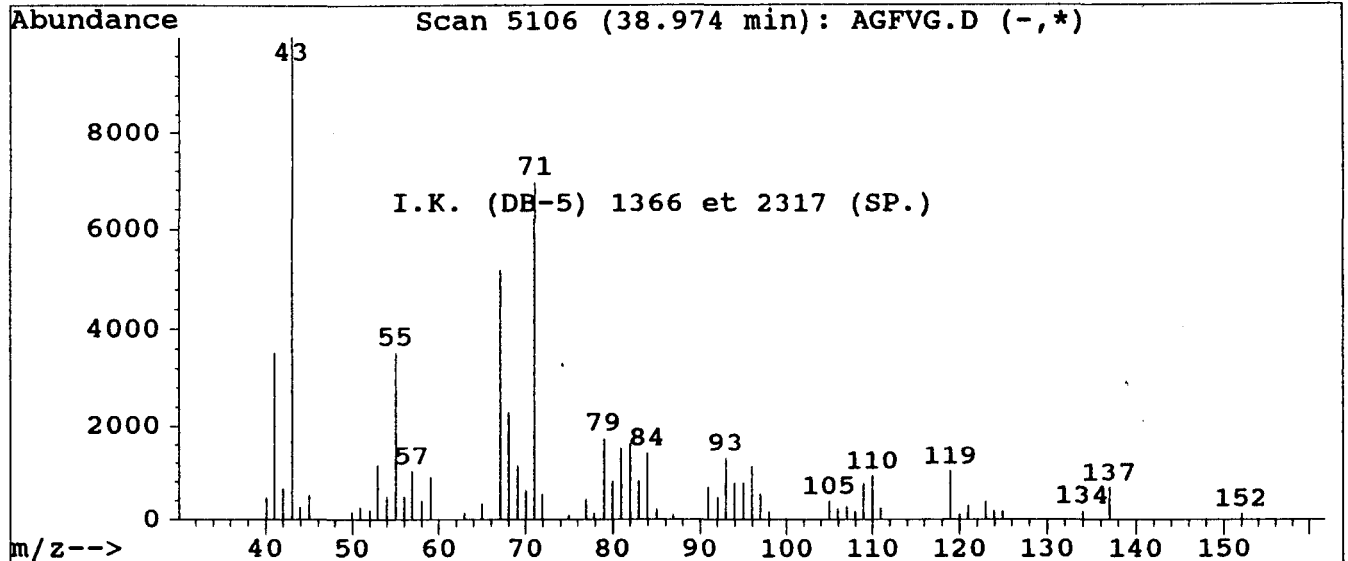
Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 99
ID : Hexadecanoic acid



Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 98
ID : Hexadecanoic acid, methyl ester



Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 86
ID : 1-Hydroxylinalool



Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 78
ID : 1,5,7-Octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl-

