

## COMPOSITION SPÉCIFIQUE DE LA PLANTE *Marrubium deserti* DE LA RÉGION DE GHARDAÏA (SAHARA SEPTENTRIONAL EST ALGÉRIEN)

CHEBROUK Farid<sup>1\*</sup>, HAMMOUDI Rokia<sup>1</sup>, HADJ MAHAMMED Mahfoud<sup>1</sup>,  
FERFAD TAHA Bachir<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup>Laboratoire de biogéochimie des milieux désertiques, Université Kasdi Merbah-Ouargla  
BP 511 Ouargla 30000 Ouargla, Algérie, Email : chebroukfarid@yahoo.fr

<sup>(2)</sup> Centre de recherche et d'Analyses physico-chimiques, USTHB, Bab Ezzouar, Alger, Algérie

**Résumé-** Les huiles essentielles du *Marrubium deserti*, obtenues par entraînement à la vapeur d'eau, ont été analysées par GC-MS à impact électronique. L'analyse a abouti à l'identification de 27 composés constituant (62,91%) de l'huile essentielle et appartenant essentiellement à la classe des sesquiterpènes, comme elle a aussi avéré la pauvreté de l'huile en monoterpènes et composés apparentés. Les composés majoritaires sont : le  $\delta$ -cadinène (17,63%), germacrène D (7,01%), triméthylpentadeca-2-one (4,61%) et 9-méthyl-undécène (4,17%). De plus, une composition spécifique, en hydrocarbures à un nombre impair d'atomes de carbone et diverses structures particulières ont été rapportées pour la première fois chez les espèces du genre *Marrubium*.

**Mots clés :** *Marrubium deserti*, sesquiterpènes, GC-MS, huiles essentielles.

## COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF *Marrubium deserti* FROM GHARDAIA (SEPTENTRIONAL EAST ALGERIAN SAHARA)

**Abstract-** The extraction of essential oils from *Marrubium deserti* leaves has been carried out using the water steam practice. The analysis of the essential oils by GC-MS, showed that 27 components representing 62,91% of the oil and mainly belonging to the class of sesquiterpenes. The major constituents were  $\delta$ -cadinene (17,63%), germacrene D (7,01%) trimethylpentadeca-2-one (4,61%) and 9-methyl-undecene (4,17%). The results were showed the existence of diverse particular structures that have been detected for the first time in *Marrubium* species. In another hand several abundant alkanes belonging to the odd-numbered carbon atom series have been identified.

**Key words:** *Marrubium deserti*, essential oils, sesquiterpenes, GC-MS

### Introduction

Le genre *Marrubium* comporte quelque 40 espèces, répandues principalement le long de la Méditerranée, les zones tempérées du Continent Eurasien et quelques pays d'Amérique Latine [1,2,3]. Les espèces *Marrubium*, connues pour leurs propriétés médicinales, trouvent d'ores et déjà une large utilisation en médecine traditionnelle et en phytothérapie [4].

Le genre *Marrubium* est riche en polyphénols, en particulier les flavonoïdes et les phénylpropanoïdes [5,6]. Il convient aussi de signaler la présence d'acides phénoliques (dérivés d'acide cinnamique) et de certains polymères comme les lignanes [7]. La présence de diterpénoïdes labdanes est aussi une autre marque chimiotaxonomique. Cette famille de composés naturels est jusqu'à présent la plus explorée dans le genre *Marrubium* [8,9,10].

Certaines espèces du genre *Marrubium* (*M. globosum* [11]; *M. vulgare*, *M. alternidens* Rech [12]; *M. peregrinum* [13]; *M. Cuneatum* Russell [14]; *M. parviflorum* [15]; *M. velutinum* [16]) sont connues par l'élaboration des huiles essentielles.

La composition chimique des huiles essentielles des espèces du genre *Marrubium*,

poussant dans diverses parties du monde, a fait l'objet de nombreux travaux et différents chémotypes ont été définis. Nous citons spathuléol,  $\beta$ -caryophyllène, oxyde caryophyllène, germacrène D et bicyclogermacrène chez le *M. globosum subsp. Globosum* [17]; Bicyclogermacrène et Germacrène D chez le *M. Cuneatum* Russell [14];  $\beta$ -caryophyllène chez le *M. parviflorum*;  $\beta$ -Bisabolène chez le *M. vulgare* [15];  $\gamma$ -muurolène,  $\beta$ -caryophyllène,  $\beta$ -caryophyllène oxyde chez le *M. velutinum* [16]

*Marrubium deserti*, une espèce endémique en Algérie, est une plante médicinale utilisée par les populations de plusieurs régions Sahariennes (Ouargla, Ghardaïa, EL-Goléa, etc.) pour traiter diverses maladies [18]. Dans le cadre de la valorisation de la flore médicinale spontanée dans la région Est du Sahara septentrional Algérien, l'intérêt s'est porté sur cette plante.

L'objectif de cette étude est de déterminer la composition chimique des huiles essentielles de la plante *Marrubium deserti*, poussant à l'état sauvage dans la région de Ghardaïa et qui demeure de nos jours inexplorée chimiquement.

## 2.- Matériel et méthodes

### 2.1.- Matériel végétal

Les parties aériennes du *Marrubium deserti* sont récoltées le 02/04/2008 dans la localité de Seb Seb (Wilaya de Ghardaïa, Algérie), située à une altitude environ 450m. L'espèce fut identifiée au département de botanique de l'Institut National d'Agronomie à El Harrach (Alger), par Docteur BENHOUBOU Salima.

Les biomasses ont été séchées pendant une semaine à la température ambiante du laboratoire (25 - 28°C).

### 2.2.- Extraction des huiles essentielles

Les biomasses utilisées pour l'extraction des huiles essentielles sont composées des feuilles et fleurs du *Marrubium deserti*. L'extraction a été réalisée par entraînement à la vapeur d'eau dans un dispositif traditionnel conçu au laboratoire. L'extraction a été effectuée durant quatre heures sous pression atmosphérique.

La vapeur d'eau enrichie de constituants volatils est condensée puis décantée à 25 °C. Les huiles essentielles ainsi obtenues sont extraites par l'éther et conservées à 4°C dans des tubes sous abri de la lumière jusqu'à leur usage.

### 2.3.- Analyse chimique des échantillons

Le spectromètre de masse HP 82350A à quadripôle, équipé d'un détecteur à impact électronique, est couplé à un chromatographe en phase gazeuse HP 6890 SERIES. La colonne capillaire 5% Phényl Méthyl Siloxane possède les caractéristiques suivantes (longueur: 30 m; diamètre interne: 0.25 mm; épaisseur du film: 0.25 $\mu$ m).

Les conditions opératoires sont :  
 – température de l'injecteur splitless : 250 °C,  
 – programmation de température : 45°C (6 min), puis élévation jusqu'à 250°C à raison de 2°C /min et en isotherme (250°C) pendant 14 min,

- gaz vecteur : He à 0.7 ml/min,
- volume injecté : 1 $\mu$ l,
- mode: split less,
- vitesse de balayage : 2.43 scan/s.

Les températures de la source et du quadripôle sont fixées à 230°C et 150°C respectivement; énergie d'ionisation 70 eV; gamme de masse: 27 à 550 Th.

## 2.4.- Identification des constituants

Les différents constituants des huiles essentielles sont identifiés par comparaison de leurs spectres de masse avec ceux des composés des bases de données internes (HP Chemstation Nist 02 et Wily 07) du logiciel d'identification Agilent GC-MSD Chemstation.

Diverses confirmations sont obtenues par comparaison des indices de rétention des composés (calculés à partir des temps de rétention d'une gamme étalon d'alcane ( $C_8-C_{28}$ )) avec ceux connus dans la littérature. La série d'alcane est injectée sur le même type de colonne et dans les conditions opératoires, déjà précitées ci-dessus.

## 3.- Résultats et discussion

27 composés qui constituent (62,91%) de l'huile essentielle, sont identifiés; les composés majoritaires sont le  $\delta$ -cadinène (17,63%), germacrène D (7,01%), triméthylpentadeca-2-one (4,61%) (tab. I).

**Tableau I.-** Composition chimique des huiles essentielles de *Marrubium deserti*  
(TR : temps de rétention, KI : indice de rétention, tr : traces (< 0,06))

Pic	TR	KI	Composés	Pourcentages relatifs (%)
1	12,58	901	3,4-epoxypentan-2-one	0.19
2	16,88	972	2,4-dimethylOcta-2,6-diène	1.19
3	29,19	1134	1,2-DimethylCyclopenta-1,3-diène	0.09
4	44,71	1339	9-Méthyl-undec-1-ène	4.17
5	45,23	1346	$\alpha$ -Cubebène	0.97
6	45,77	1362	$\alpha$ -Bourbonène	0.24
7	46,36	1370	$\beta$ -Elemène	0.30
8	47,90	1390	$\beta$ -Cubebène	0.56
9	51,72	1459	Germacrène D	7.019
10	52,08	1466	$\alpha$ -Curcumène	0.51
11	52,98	1482	$\alpha$ -Amorphène	Tr
12	53,80	1498	Trans- $\beta$ -bergamotène	0.79
13	54,01	1501	Zingiberène	Tr
14	54,35	1506	$\delta$ -Cadinène	17.62
15	56,84	1542	1-Isopropyl-1-methyl-2-nonylcyclopropane	0,48
16	61,43	1611	$\beta$ -Eudesmol	0.16
17	71,84	1808	6, 10,14-TrimethylPentadecan-2-one	4.61
18	76,86	1915	Isophytol	0.20
19	83,83	2082	Hineicosane	1.28

20	84,47	2098	Cis-phytol	4.28
21	91,13	2249	4-Pentyl-1-(4-propylcyclohexyl)cyclohexène	3.53
22	92,34	2277	Tricosane	3.85
23	96,34	2376	Bis(2-ethylhexyl)hexanedioate	1.14
24	100,40	2493	Pentacosane	1.82
25	107,00	2699	Heptacosane	4.52
26	111,32	-	Squalène	1.01
27	114,77	-	Dotriacontane	2.39

La distribution en pourcentage des constituants de H.E de *M. deserti* montre que les terpènes dominent dans la composition de H.E ; en particulier les sesquiterpènes (tab. II). Cela est en accord avec la littérature où il a été déjà cité que la famille des lamiacées est connue par l'élaboration des sesquiterpènes [17].

**Tableau II.-** Distribution (%) des constituants de H.E de *M. deserti*

Constituants	Pourcentages (%)
Sesquiterpènes et dérivés	57,75
Diterpènes et dérivés	7,56
Alcanes	22,03
Autres composés	12,66

Les sesquiterpènes ont souvent constitué les chémotypes des huiles essentielles du genre *Marrubium* (germacrène D,  $\beta$ -phellandrène, bicyclogermacrène, epi-bicyclosesquiphellandrène,  $\beta$ -caryophyllène et oxydes, etc.). Le germacrène D, en particulier, a été présenté comme chémotype de plusieurs espèces *Marrubium* tel que le *M. globosum subsp. Globosum*, *M. Cuneatum* Russell et *M. peregrinum* [1,14,17].

À la meilleure connaissance des auteurs, 9-Méthyl-undec-1-ène n'a jamais été rapporté comme constituant majoritaire des huiles essentielles du genre *Marrubium*, il représente selon toute vraisemblance, un nouveau chémotype typique de la région.

La 6,10,14-Triméthylpentadécane-2-one semble être un composé abondant des huiles essentielles du genre *Marrubium*. Elle constitue 3% de l'huile essentielle du *M. globosum subsp. Globosum* [11].

L'analyse des huiles essentielles de *Marrubium deserti* a révélé la présence de quelques alcanes linéaires à un pourcentage remarquable. Un modèle très semblable est déjà remarqué dans les huiles essentielles extraites de la cire épicuticulaire des feuilles de la plante *Protium icicariba* et *MicrophyllabBursera*. Skorupa *et al.* (1998) ont déjà énoncé l'hypothèse d'une éventuelle utilisation de ces composés, comme un moyen taxonomique interspécifique qui pourrait être commun à certaines espèces [19]. Les résultats de la présente étude fournissent la première contribution à cette étude dans le genre *Marrubium*.

L'absence des monoterpènes dans les huiles extraites est sans doute, à mettre en rapport avec des facteurs abiotiques tels que le climat spécifique de la région de provenance de l'échantillon et les facteurs géographiques comme l'altitude et la nature du sol.

Il est aussi très intéressant de noter la présence, dans l'huile essentielle analysée, de quelques composés (21, 23) de masses moléculaires relativement élevées qui s'ajoutent aux alcanes dont la distribution n'a pas été déjà rapportée chez les espèces *Marrubium* (tab. I). Ces composés pourraient probablement avoir un rôle dans la protection de la plante contre le climat aride de la région.

Les composés qui n'ont jamais été rapportés comme étant des constituants habituels des huiles essentielles restent 3,4-epoxypentan-2-one, 2,4-diméthylOcta-2,6-diène, 1,2-Diméthyl Cyclopenta-1,3-diène, 9-Méthyl-undec-1-ène, 1-Isopropyl-1-méthyl-2-nonylcyclopropane, 4-Pentyl-1-(4-propylcyclohexyl) cyclohexène, Bis (2-ethylhexyl) hexanedioate (tab. 1).

#### 4.- Conclusion

L'analyse des huiles essentielles du *M. deserti* s'est couronnée par l'identification de 27 composés, appartenant essentiellement à la classe des sesquiterpènes, cela confirme d'une part la chimiotaxonomie des espèces du genre *Marrubium*. D'autre part, l'identification des composés particuliers, la composition de l'huile essentielle en composés peu volatiles et sa pauvreté en monoterpènes mettent en évidence sa spécificité qui est vraisemblablement à mettre en relation avec les facteurs abiotiques et géographiques de la région de la récolte.

Au vu des résultats, il serait intéressant de passer à l'étude histologique du matériel végétal et de vérifier l'existence d'éventuelles particularités structurales, comme il a été déjà rapporté sur les plantes qui émettent les hydrocarbures à nombre impair d'atomes de carbone.

#### Références bibliographiques

- [1].- Daniela R., 2006.- Phenolic compounds of *Marrubium globosum* ssp. libanoticum from Lebanon. *Biochemical Systematics and Ecology*, 34: 256-258.
- [2].- A. Herrera A., 2004.- Clinical trial of *Cecropia obtusifolia* and *Marrubium vulgare* leaf extracts on blood glucose and serum lipids in type 2 diabetics. *Phytomedicine*, 11: 561-566.
- [3].- Meyre-Silva C., Yunes R. A., Schlemper V., Campos-Buzzi F., Cechinel-Filho V., 2005.- Analgesic potential of marrubiin derivatives, a bioactive diterpene present in *Marrubium vulgare* (Lamiaceae). *Farmaco*, 60: 321-326.
- [4].- Iserin P., 2001. *Encyclopédie des plantes médicinales*. Ed. Masson, Paris, 232 p.
- [5].- Rigano D., Apostolides A. N., Bruno M., Formisano C., Grassia A., Piacente S., Piozzi F., Senatore F., 2006.- Phenolic compounds of *Marrubium globosum* ssp. libanoticum from Lebanon. *Biochemical Systematics and Ecology*, 34: 256-258.
- [6].- Sahpaz S., Garbacki N., Tits M., Bailleul F., 2002.- Isolation and pharmacological activity of phenylpropanoid esters from *Marrubium vulgare*. *Journal of Ethnopharmacology*, 79: 389-392.
- [7].- Karioti A., Protopappa A., Megoulasb N., Skaltsaa H., 2007.- Identification of tyrosinase inhibitors from *Marrubium velutinum* and *Marrubium cylleneum*. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 15: 2708-2714.

- [8].- Karioti A., Skopeliti M., Tsitsilonis O., Heilmann J., Skaltsa H., 2007.- Cytotoxicity and immunomodulating characteristics of labdane diterpenes from *Marrubium cylleneum* and *Marrubium velutinum*. *Phytochemistry*, 68: 1587-1594.
- [9].- Karioti A., Heilmann J., Skaltsa H., 2005. Labdane diterpenes from *Marrubium velutinum* and *Marrubium cylleneum*. *Phytochemistry*, 66: 1060-1066
- [10].- Savona G., Piozzi F., Aranguéz L. m., Rodríguez D., 1979.- Diterpenes from *Marrubium sericeum*, *Marrubium supinum* and *Marrubium alysson*. *Phytochemistry*, 18: 859-860.
- [11].- Sarikurkcu C., Tepe B., Daferera D., Polissiou M., Harmandar M., 2008.- Studies on the antioxidant activity of the essential oil and methanol extract of *Marrubium globosum subsp. Globosum* (Lamiaceae) by three different chemical assays. *Bioresource Technology*, 99: 4239-4236.
- [12].- Kurbatova N. V., Muzychkina R. A., Mukhitdinov N. M. and Parshina G. N., 2003.- Comparative phytochemical investigation of the composition and content of biologically active substances in *Marrubium vulgare* and *M. alternidens*. *Chemistry of Natural Compounds*, 39 (5) : 501-502.
- [13].- Hennebelle T., Sahpaz S., Skaltsounis A. L., Bailleul F., 2007.- Phenolic compounds and diterpenoids from *Marrubium peregrinum*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 35: 624-626.
- [14].- Grahm Solomons T. W., 1994.- *Fundamentals organic chemistry*. Ed. Elliberg, New York, 915 p.
- [15].- Simmonds R. J., 1992.- *Chemistry of biomolecules*. Ed. Hand book, New York, 151 p.
- [16].- Ikan R., 1991.- *Natural products*. 2<sup>ème</sup> édition, Academic Press, New York, Boston: 127-153.
- [17].- Sarikurkcu C., Tepe B., Daferera D., Polissiou M., Harmandar M., 2007. Studies on the antioxidant activity of the essential oil and methanol extract of *Marrubium globosum subsp. Globosum* (Lamiaceae) by three different chemical assays. *Bioresource Technology*, 67: 12-37.
- [18].- Maiza K., De La Perrière B., Hammiche R. A, 1993. Pharmacopée traditionnelle saharienne: Sahara septentrional. Actes du 2<sup>ème</sup> Colloque Européen d'Ethnopharmacologie et de la 11<sup>ème</sup> Conférence internationale d'Ethnomédecine, Heidelberg.
- [19].- Siani A. C., Garrido I. S., Monteiro S. S., Carvalho E. S., Ramos M. F. S., 2004. *Protium icicariba* as a source of volatile essences. *Biochemical Systematics and Ecology*, 32: 477-489.