

Analyse qualitative par chromatographie gaz-liquide sur colonnes capillaires de verre de type WCOT des huiles essentielles d'écorce de fruit et de petitgrain du citronnier 'Eureka' cultivé en Algérie.

A. BAALIOUAMER et B.Y. MEKLATI*

ANALYSE QUALITATIVE PAR CHROMATOGRAPHIE
GAZ-LIQUIDE SUR COLONNES CAPILLAIRES DE VERRE
DE TYPE WCOT DES HUILES ESSENTIELLES D'ECORCE DE
FRUIT ET DE PETITGRAIN DU CITRONNIER 'EUREKA'
CULTIVE EN ALGERIE

A. BAALIOUAMER et B.Y. MEKLATI.

Fruits, sep. 1980, vol. 35, n° 9, p. 561-572.

RESUME - Nous présentons dans ce mémoire les indices physiques des essences d'écorce de fruit et de petitgrain du citronnier 'Eureka' cultivé en Algérie. L'analyse qualitative de ces huiles essentielles a été réalisée par chromatographie gaz-liquide sur colonnes capillaires de type WCOT, l'analyse se faisant soit directement à l'aide des temps de rétention relatifs ou par couplage GC/MS, soit après dérivation chimique sélective des groupements fonctionnels portés par les divers constituants de l'essence considérée.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été effectués sur l'analyse des huiles essentielles d'agrumes par chromatographie gaz-liquide (CGL). Une bibliographie très riche a été rapportée dans ce domaine, notamment par des monographies (1-3) et ouvrages (4). Pour des analyses par CGL, la complexité des mélanges naturels volatils tels que les huiles essentielles par exemple, a nécessité d'avoir des techniques de séparation de grande efficacité et de haute résolution. Aussi, dans ce domaine, l'avènement des colonnes capillaires a été un outil analytique incomparable. Ainsi, en ce qui concerne spécialement les essences de citron, le tableau 1 regroupe la majorité des travaux consacrés à leur analyse sur de telles colonnes.

Dans le cadre de l'analyse des huiles essentielles d'agrumes cultivés en Algérie, nous présentons dans ce mémoire les indices physiques des essences d'écorce et de petitgrain du citronnier 'Eureka', variété la plus répandue. Nous donnons ensuite les résultats de leur analyse qualitative par CGL sur colonnes capillaires de verre de type WCOT, l'analyse se faisant soit directement à l'aide des temps de rétention relatifs ou par couplage GC/MS, soit après dérivation chimique sélective des groupes fonctionnels portés par les divers constituants de l'essence considérée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel botanique.

Le citronnier 'Eureka' (*Citrus limon* LINNAEUS) greffé sur le bigaradier (ou oranger amer) est originaire de la

* - Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Institut de Chimie, 2, rue Didouche Mourad, 2 ALGER (Algérie).

Travail réalisé dans le cadre du projet ONRS 76/AA/03/01.

TABLEAU 1 - Analyse d'essences de citron par CGL sur colonnes capillaires.

nature de la colonne	phase stationnaire	température T°C	méthode d'analyse	résultats	références
acier inox	polypropylène glycol (UCON LB 550 X)	isotherme	comparaison des Tr	étude de l'influence de la phase stationnaire et de T°C sur la résolution des terpènes	(5)
idem.	Apiézon L	idem.	idem.		
verre	IGEPAL C0880 + EASTMAN DOPC dans Apiézon L	programmée	idem et spectrométrie de masse	identification de 40 composés	(6)
verre	EMULPHOR	programmée		obtention de 180 pics pour tester la haute résolution de ces colonnes	(7 a)
idem	TRITON X 305	idem.			
verre	DEGS TRITON X 305	isotherme idem	comparaison des Vr/citral- β	identification de 17 composés	(7 b)
verre (graphitisé)	PEG 20 M	isotherme	Tr/limonène et acétate de linalyle	terpènes (hydrocarbures et composés oxygénés)	(7 c)
(*)	PRG 20 M	programmée	mesure de la concentration en α -terpinéol	suivi d'une contamination bactériologique	(8)
(*)	UCON LB 550 X	programmée		analyse et suivi de la modification éventuelle de la fraction volatile	(9, 10)
acier inox	huile minérale	isotherme	comparaison des Tr/terpinène	22 composés identifiés	(11)
(*)	polypropylène glycol (12G3)	programmée	comparaison des Tr/p-cymène	16 composés identifiés	(12)
verre	polypropylène glycol	isotherme	indices de Kovats	étude de la reproductibilité de ces indices de rétention calculés numériquement et comparés à ceux de (13)	(13)
idem	idem	programmée	analyse numérique		
(*)	Carbowax 20M	isotherme	Vr/acétate de linalyle	étude de l'influence de la concentration en phase stationnaire sur la séparation des terpènes	(7 c)
(*)	UCON LB 550 X	programmée	étalon externe : n-butylbenzène	détection de falsifications par examen de la fraction monoterpénique	(15)

(*) - la nature de la colonne n'a pas été précisée.

Tr : temps de rétention relatif Vr : Volume de rétention relatif.

Station expérimentale d'Arboriculture fruitière de Boufarik (plaine de la Mitidja) (16). L'enlèvement du petitgrain (jeunes feuilles et tiges) et des fruits s'est toujours effectué à partir d'un lot d'arbres choisis préalablement pour l'échantillonnage.

Extraction et indices physiques.

L'huile essentielle d'écorce a été obtenue par expression mécanique à froid à l'aide d'une machine d'extraction semi-industrielle de marque Cosse (brevet SCHWOB) spéciale aux agrumes. L'essence de petitgrain a été extraite par hydro-distillation à l'aide de l'appareil de Clevenger modifié (17).

$[\alpha]_D^{20}$ a été obtenu à l'aide d'un polarimètre Perkin

Elmer 141 (concentration de l'essence : 0,25 g/100 ml d'éthanol.

L'indice CD a été déterminé par la méthode de SALE (18) en utilisant un spectrophotomètre UV Perkin Elmer 402 (concentration de l'essence : 0,25 g/100 ml d'éthanol).

Analyse par CGL.

Les conditions opératoires ont été menées de façon identique à celles concernant l'analyse qualitative de l'essence de lavandin Abrial (19).

● CGL :

- appareil Girdel 3000 muni d'un injecteur-diviseur ; détecteur FID ; quantité injectée 0,8 μ l ; débit d'hydrogène 30 ml/mn et d'air 400 ml/mn ; gaz vecteur : azote pression d'entrée 0,4 bar ; T injecteur 190°C ; T détecteur 250°C ; enregistreur Sefram Servotrace, vitesse de déroulement du papier 10 mm/mn.

Les colonnes capillaires de verre utilisées dans ce travail (Carbowax 20M et SE-30) ont été achetées avec l'appareil Girdel 3000. Aucune indication sur le mode d'imprégnation de la phase stationnaire ne nous a été communiquée.

Carbowax 20M (68 m ; diamètre int. 0,40 mm ; diamètre ext. 0,60 mm). Nombre de plateaux théoriques calculés par rapport à l'acétate de linalyle : 145.000. Débit du gaz vecteur (azote) : 1,5 ml/mn ; T four 75°C pendant 3 mn puis programmation à 3°C/mn jusqu'à la température finale de 180°C.

SE-30 (57 m ; diamètre int. 0,45 mm ; diamètre ext. 0,65 mm). Nombre de plateaux théoriques calculés par rapport à l'acétate de linalyle : 160.000. Débit d'azote : 2 ml/mn ; T four 75°C pendant 10 mn puis programmation linéaire à 4°C/mn jusqu'à 250°C.

● CGL/SM :

- appareil VG Micromass 7070F ; température de la source : 180°C ; accélération : 4 Kv ; émission du filament 200 μ A ;

énergie des électrons 20 eV ; température de la ligne directe entre la colonne et la source 180°C ; système de données «Multispec VG 2000».

- la colonne capillaire précédente Carbowax 20M est utilisée dans les mêmes conditions opératoires qu'en chromatographie gaz-liquide seule.

● Couplage de méthodes de dérivation chimique (20) à la CGL (*) :

La colonne utilisée est le Carbowax 20M.

- Réaction sur les groupements carbonyles (21) :

L'hydroxylamine forme des oximes par condensation avec les cétones et le borohydrure de sodium réduit les aldéhydes en alcools.

- Réaction sur les esters (21) :

La potasse alcoolique hydrolyse les esters en alcools et acides libres.

- Réaction sur les oléfines (21) :

L'eau de brome élimine les pics des composés insaturés.

- Réaction sur les aldéhydes (21) :

Le permanganate de potassium élimine les pics des aldéhydes par oxydation en acides.

- Réaction sur les acides libres : estérification (22).

Les pics d'acides sont éliminés ; il y a une augmentation ou une apparition des pics d'esters méthyliques formés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Indices physiques.

Le tableau 2 regroupe les indices physiques des essences d'écorce (rendement : 0,5 p. 100) et de petitgrain (rendement : 0,2 p. 100) extraits en mars 1978. Ces valeurs nous permettent ainsi de caractériser les huiles essentielles du citronnier 'Eureka' d'Algérie et de les situer par rapport aux essences étrangères.

L'indice CD de l'essence d'écorce 'Eureka' est le suivant (figure 1) :

$$\begin{aligned} CD - CE - DE &= 0,76 \\ \frac{CD}{E} \times 100 &= 59,84 \end{aligned}$$

Dans le tableau 3, nous remarquons que cet indice s'insè-

(*) - En CGL, les alcools sont généralement transformés en dérivés silylés (23). Nous n'avons pas utilisé cette méthode dans ce travail, car elle nécessite une silanisation préalable de la colonne qui risque de voir ses propriétés modifiées.

TABLEAU 2 - Indices physiques des huiles essentielles du citronnier 'Eureka' d'Algérie et comparaison avec des essences étrangères.

essences de citron	densité d_{20}^{20}	indice de réfraction n_D^{20}	pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$	références
écorce 'Eureka' (Algérie)	0,850	1,4754	+ 68°	
petitgrain 'Eureka' (Algérie)	0,872	1,4762	+ 27,2°	
écorce (Italie)	0,851 à 0,855	1,4740 à 1,4760	+ 57° à + 68°	(24)
écorce (Californie)	0,851 à 0,859	1,4738 à 1,4755	+ 52° à + 68°	(24)
écorce (Afrique occidentale)	0,849 à 0,855	1,4730 à 1,4762	+ 59° à + 70,20°	(24)
écorce 'Eureka' (USA)	0,848 (25°C)	1,4740 (25°C)	+ 64,87° (25°C)	(1)
petitgrain (France)	0,865 à 0,886	1,4720 à 1,4760	+ 14° à + 28°	(24)
petitgrain (Italie)	0,8697 à 0,8781 (15°C)	1,4771 à 1,4793	+ 26,80° à + 33,40° (15°C)	(25)

TABLEAU 3 - Indices CD de quelques huiles essentielles étrangères.

huiles essentielles de citron	indice CD
Côte d'Ivoire (27)	$0,465 \leq CD \leq 0,985$ (95 p. 100 des cas)
Floride (USA) (1)	$0,265 \leq CD \leq 0,500$
Californie (USA) (1)	$0,330 \leq CD \leq 0,430$
Arizona (USA) (1)	$CD = 0,258$
Italie (26)	$0,440 \leq CD \leq 0,930$
Algérie	$CD = 0,760$

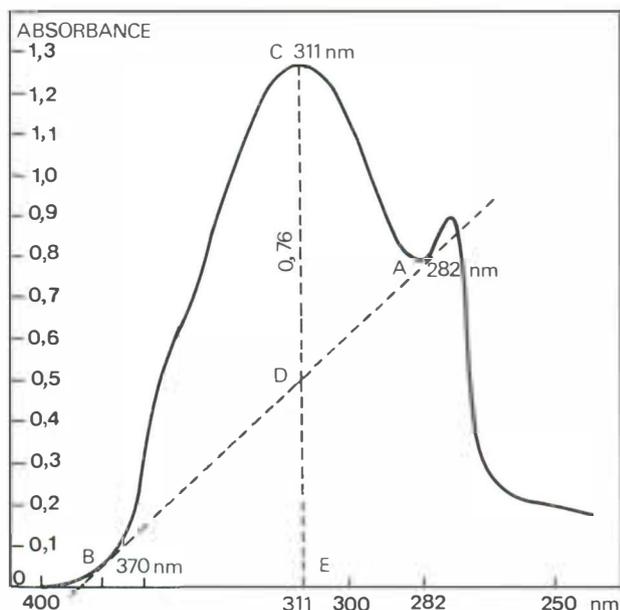


Fig. 1 • Indice CD de l'huile essentielle d'écorce du citron 'Eureka' d'Algérie obtenue par expression à froid (mars 1978). Spectrophotomètre U.V. Perkin Elmer 402.

re dans le domaine d'intervalle donné par les essences de Côte d'Ivoire et d'Italie mais reste très différent des valeurs américaines.

Di GIACOMO et CALVARANO (26) ont montré dans une étude statistique que le rapport $\frac{CD}{E} \times 100$ reste plus précis et permet de détecter beaucoup mieux les fraudes.

Analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse (figures 2 à 7).

Comparaison des temps de rétention relatifs Tr sur deux colonnes capillaires de verre de type WCOT.

Sur deux phases stationnaires, la Carbowax 20 M et la SE-30, les temps de rétention relatifs de tous les constituants des essences d'écorce et de petitgrain ont été calculés en se référant à deux étalons internes : le limonène et l'acétate de linalyle. Pour obtenir une meilleure précision sur la SE-30 nous avons ajouté trois étalons externes : le nonane, le tridécane et l'hexadécane car celle-ci, apolaire, ne donne pas une aussi bonne séparation que le Carbowax 20 M pour les composés polaires. Dans ce cas précis, on ne tiendra compte pour l'identification que des temps relatifs calculés par rapport aux deux ou trois étalons les plus proches du pic

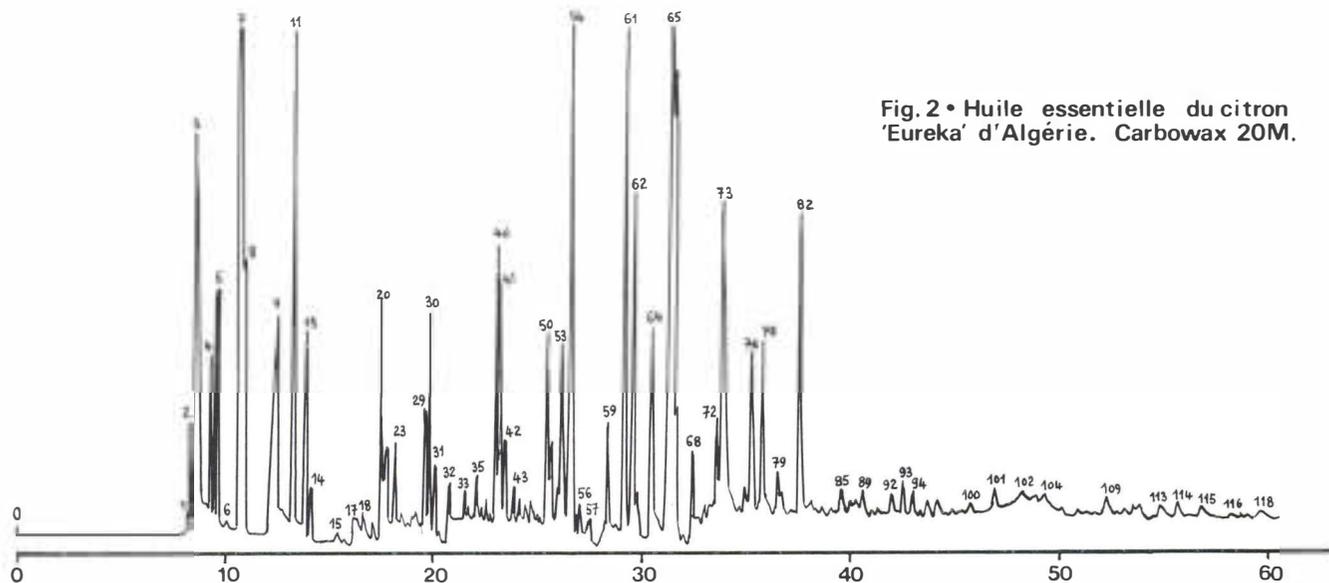


Fig. 2 • Huile essentielle du citron 'Eureka' d'Algérie. Carbowax 20M.

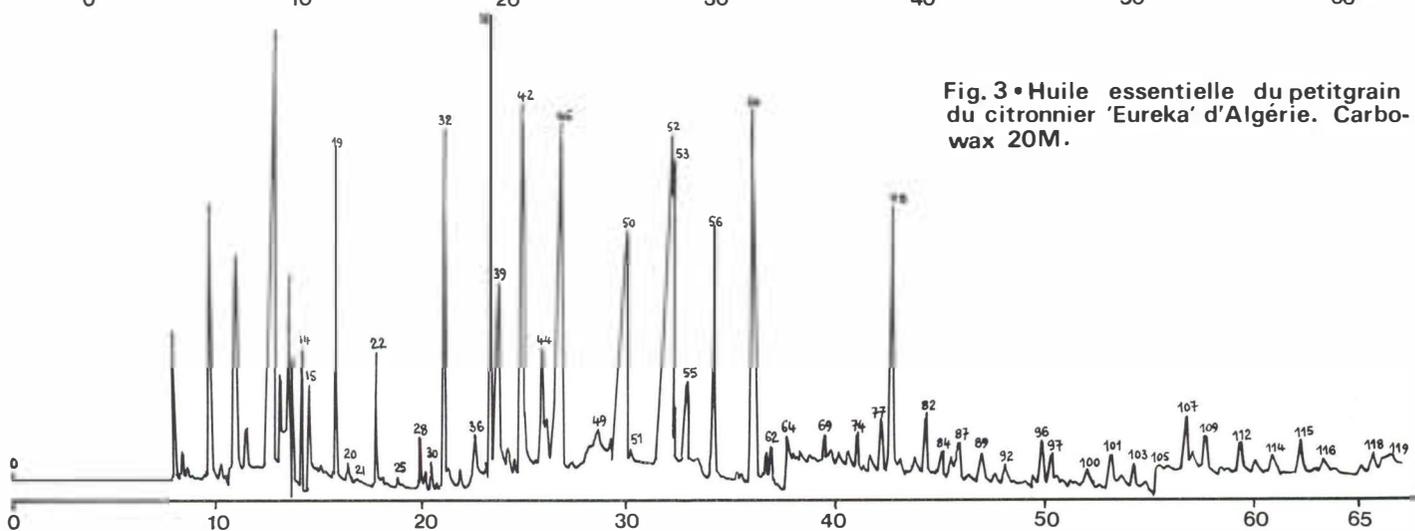


Fig. 3 • Huile essentielle du petitgrain du citronnier 'Eureka' d'Algérie. Carbowax 20M.

TABLEAU 4 -

huile essentielle	Carbowax 20 M		SE-30 **	
	nombre de pics obtenus	composés dénombrés *	nombre de pics obtenus	composés dénombrés *
écorce de fruit	118	98	155	88
petitgrain	119	101	151	80

* - sur les 147 produits étalons injectés, le nombre indiqué correspond aux composés ayant des Tr voisins de ceux des pics recensés sur le chromatogramme.

** - un nombre plus important de pics a été obtenu sur la SE-30 car la température de la colonne a atteint 250°C, ce qui a permis d'éluer beaucoup plus de produits lourds que sur la Carbowax 20 M dont la température limite du four était de 180°C.

considéré. Sous des conditions opératoires identiques à celles des essences de petitgrain et d'écorce, 147 produits purs ont été injectés dans les deux colonnes en présence des étalons. La comparaison des Tr des composés purs à ceux des pics

obtenus dans les différents chromatogrammes nous a permis de mettre en évidence plusieurs produits susceptibles d'exister dans les essences considérées. Nous avons pris le temps de rétention comme étant la distance séparant le moment

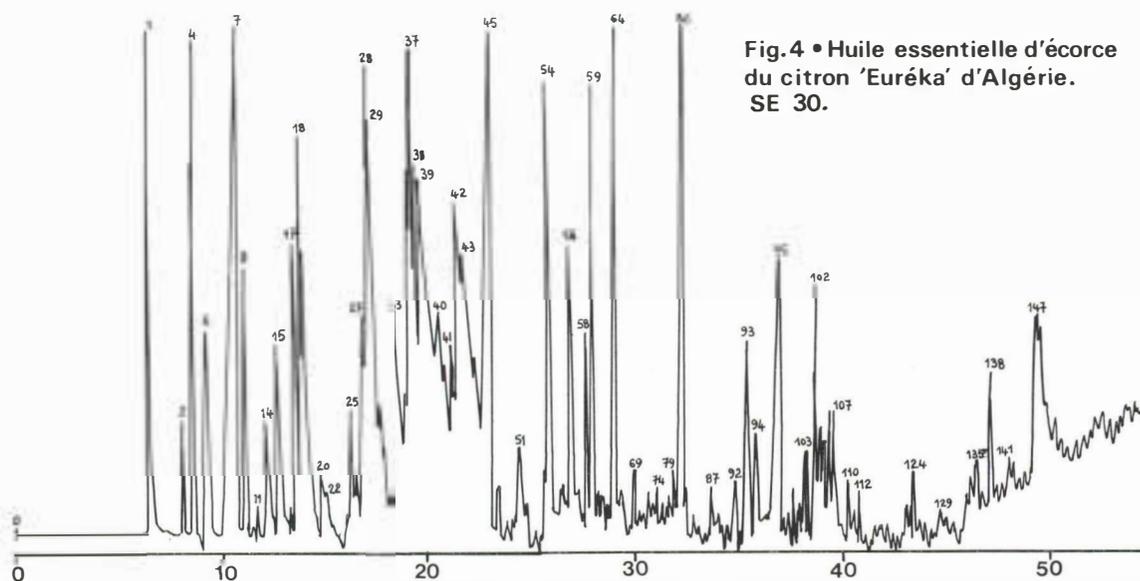


Fig.4 • Huile essentielle d'écorce du citron 'Eureka' d'Algérie. SE 30.

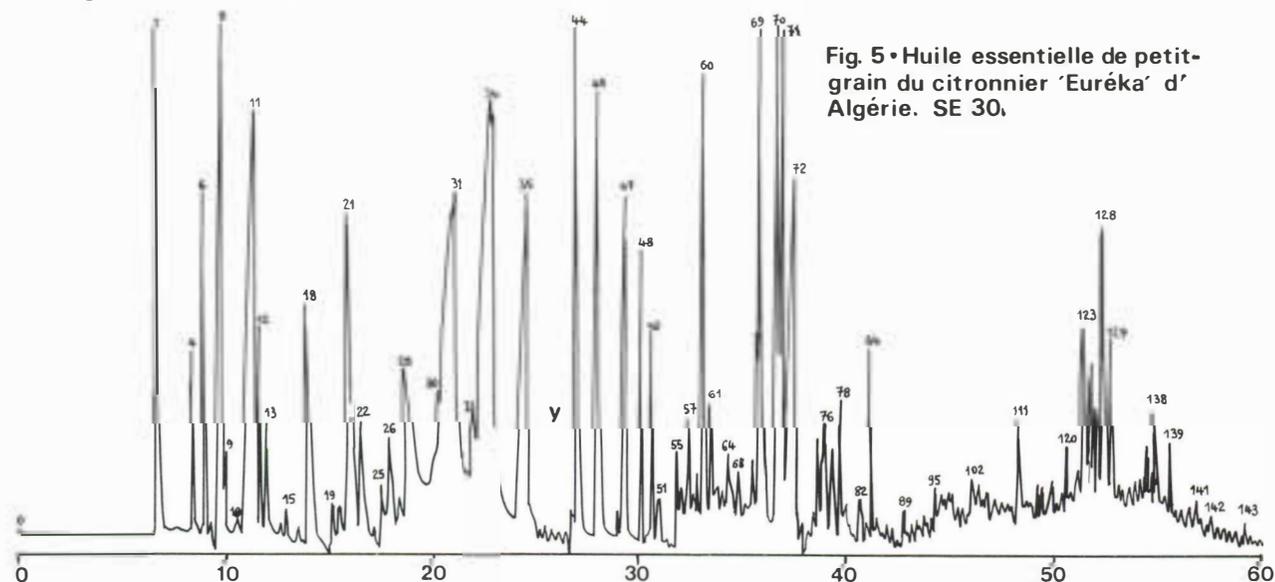


Fig.5 • Huile essentielle de petit-grain du citronnier 'Eureka' d'Algérie. SE 30.

de l'injection du point où le pic commence à monter (28) au lieu du sommet, ceci offrant une plus grande reproductibilité et un meilleur accord en limitant les fluctuations des temps relatifs (tableau 4).

Couplage GLC/SM.

Une méthode a été utilisée uniquement dans le cas de l'essence d'écorce : 27 composés ont été confirmés. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau récapitulatif 5. Un composé a présenté un spectre de masse dont l'intensité relative de certains pics m/e différait légèrement de celui de l'acétate de bornyle ; or comme ce composé n'a pu être identifié directement sur la Carbowax 20 M à l'aide des Tr, la présence de ce composé dans l'essence d'écorce ne peut être acquise.

Couplage de méthodes de dérivation chimique à la CGL.

Ces dérivations chimiques permettent, d'une part de

confirmer plusieurs pics identifiés par les méthodes précédentes (comparaison des Tr et couplage GLC/SM) et, d'autre part d'attribuer des groupements fonctionnels à de nombreux pics non identifiés. Un autre avantage réside dans le fait qu'elles peuvent confirmer ou infirmer la présence de composés dont les pics sortent en même temps sur le chromatogramme (à condition que ces composés ne portent pas la même fonction chimique dans le cas où ils existent tous effectivement dans l'essence). Leur grand inconvénient est qu'elles donnent quelquefois des réactions secondaires. Par exemple dans le cas de l'action du couple hydroxylamine-borohydrure de sodium sur les composés carbonyles, la fenchone résiste aux deux réactifs alors que l'hydroxylamine peut réagir sur l' α -pinène (21). Toutefois quand l'interprétation est basée sur plusieurs de ces réactions chimiques indépendantes, les résultats obtenus deviennent fiables. L'identification se fait en comparant le chromatogramme de l'essence pure à celui de l'essence dérivée, les deux étant obtenus sous les mêmes conditions opératoires.

Fig.6 • Huile essentielle de petitgrain du citronnier 'Eureka' d'Algérie. Colonne acier inox 2m, DEGS 10%, chromosorb W 60-80 mesh.

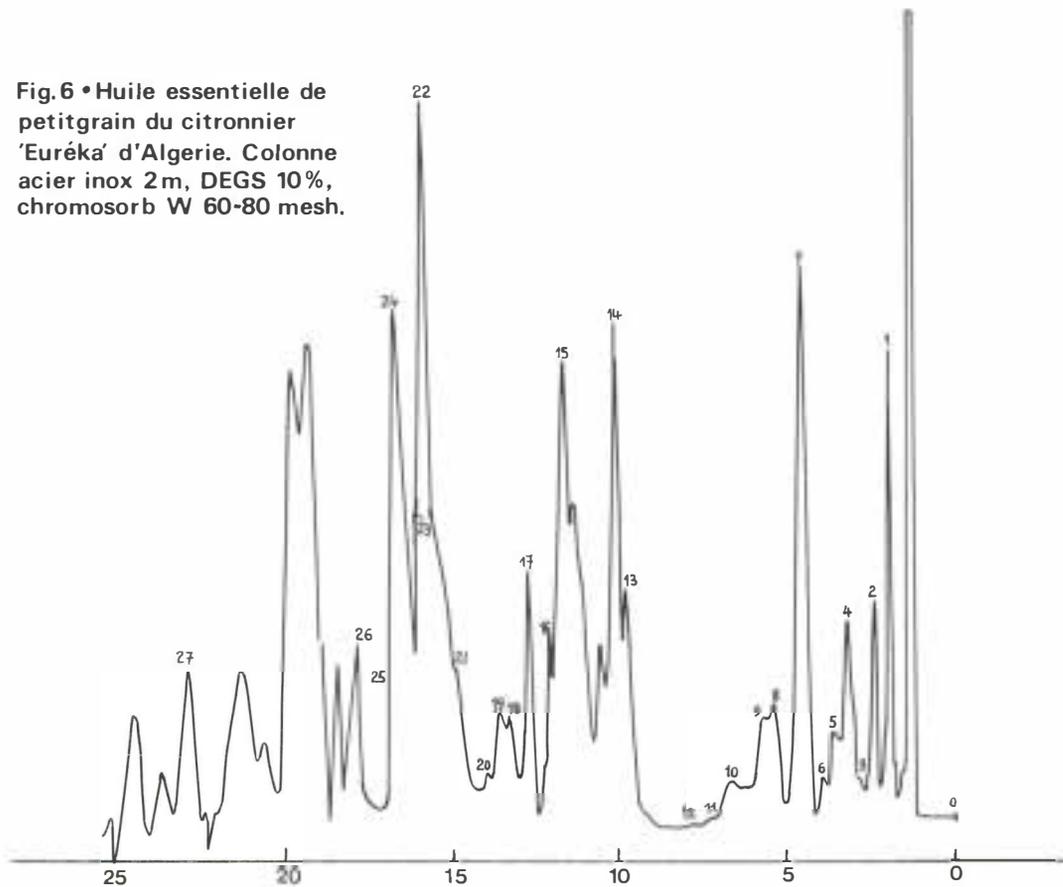
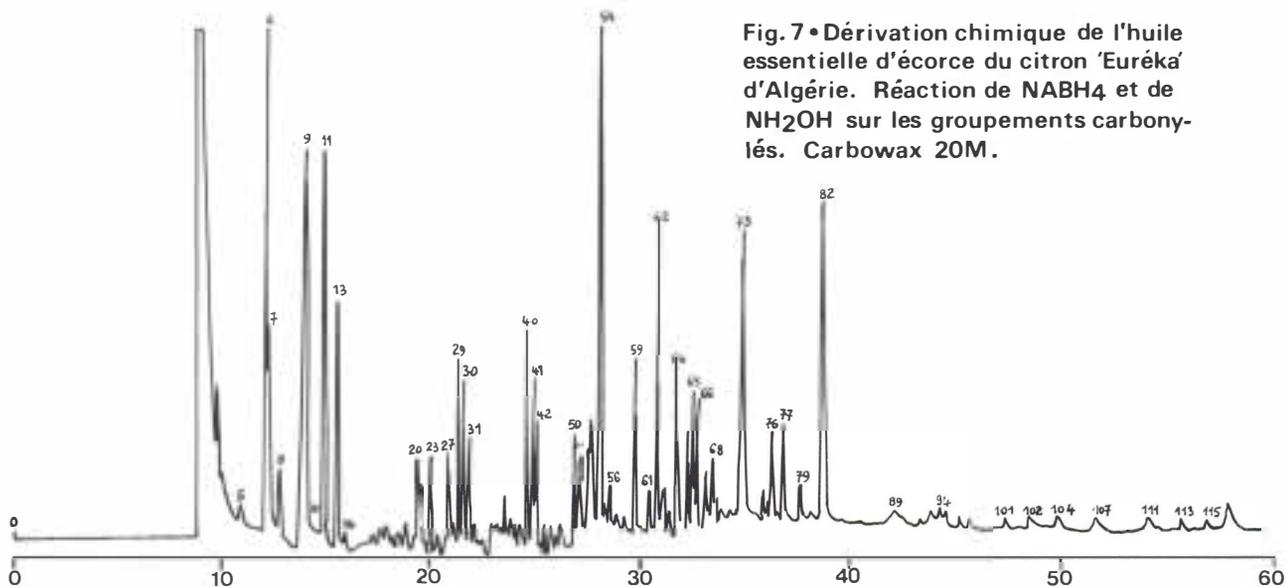


Fig.7 • Dérivation chimique de l'huile essentielle d'écorce du citron 'Eureka' d'Algérie. Réaction de NaBH_4 et de NH_2OH sur les groupements carbonyles. Carbowax 20M.



Récapitulation.

Tous nos résultats (comparaison des Tr sur Carbowax et SE-30, dérivations chimiques, GLC/SM) ont été regroupés dans le tableau 5. Nous avons utilisé également la méthode dite de l'incrément (ou «enrichissement») pour le petitgrain, l'analyse ayant été faite sur une colonne classique en acier inox (2 m x 1/8 pouce) avec pour phase stationnaire le polydiéthylène glycol succinate (D.E.G.S.) à 10 p. 100 sur Chromosorb W AW DMCS (*).

Dans le tableau récapitulatif 5 sont mentionnés :

- les numéros des pics pour la Carbowax 20 M et la SE-30
- les lettres suivantes pour les dérivations
 - A réactions sur les groupements carbonyles
 - B réactions sur les esters
 - C réactions sur les oléfines
 - D réactions sur les aldéhydes
 - E réactions sur les acides libres
- le signe (*) après un numéro de pic signifie que d'autres composés ont le même Tr que celui-ci.
- les composés marqués (x) signifient que leur existence a été rapportée par des travaux antérieurs.
- tout composé masqué par l'un des trois alcanes étalons C₉, C₁₃ et C₁₆ est identifié sur d'autres chromatogrammes par comparaison des Tr rapportés au limonène et à l'acétate de linalyle.
- pour la CGL/SM les références bibliographiques sont données directement sur le tableau.

Les constituants des essences de petitgrain (PG) et d'écorce (EC) ont été classés en quatre catégories :

La première regroupe les composés dont l'existence a été rapportée par des travaux antérieurs et confirmée par nos méthodes (38 composés pour l'écorce et 27 pour le petitgrain).

* - Appareil Perkin Elmer F 11 ; détecteur FID ; programmation de température du four : 90°C pendant 6 mn puis programmation linéaire à raison de 10°C/mn jusqu'à 190°C.

La seconde catégorie comprend les produits cités également par des auteurs mais que nous avons identifiés de façon insuffisante (16 composés pour l'essence d'écorce et 15 pour le petitgrain).

La troisième catégorie correspond aux composés n'ayant pas été décelés auparavant dans des essences de citron et que nous avons identifiés dans notre travail. Leur existence présumée devrait être confirmée (ou infirmée) par l'utilisation d'une méthode complémentaire (18 composés pour EC et 26 pour PG).

La quatrième catégorie renferme les produits qui ne sont pas cités dans la littérature et que nous avons détectés uniquement par une seule méthode, ce qui est insuffisant pour affirmer leur existence (39 pour EC et 48 pour PG).

CONCLUSION

Nous avons essayé dans ce travail de proposer, d'une part une monographie des huiles essentielles d'écorce et de petitgrain du citronnier 'Eureka' d'Algérie et d'autre part de contribuer à une connaissance qualitative beaucoup plus fine des divers constituants des huiles essentielles provenant de cette espèce. La méthode d'identification utilisée est la chromatographie gaz-liquide et est basée sur l'enrichissement, sur l'utilisation des temps de rétention relatifs sur deux phases stationnaires de polarité différente, le couplage GC/MS et les méthodes chimiques simples de dérivation fonctionnelle sélective. Les résultats obtenus par ces diverses méthodes ont permis d'identifier 18 composés nouveaux pour l'écorce et 26 pour le petitgrain. L'utilisation de méthodes complémentaires comme par exemple le pré-fractionnement des essences par la chromatographie liquide à haute performance (C.L.H.P.) serait nécessaire pour la confirmation définitive de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

1. KESTERSON (J.W.), HENDRICKSON (R.) et BRADDOCK (R.J.).
Fla. Agr. Exp. Sta. Bull., 749 (1971).
2. KESTERSON (J.W.) et BRADDOCK (R.J.).
Fla. Agr. Exp. Sta. Bull., 784 (1976).
3. Di GIACOMO (A.) et CALVARANO (M.).
Coll. Monog. Oil. Essenz. Sui. Deriv. Agrum., 3 (1972).
4. NAGY (I.S.), SHAW (P.E.) et VELDHUIS (M.K.).
Citrus Science and Technology.
vol. 2 (1977), *The A. V.I. Publishing Company Westport CT (USA)*
5. FARNOW (H.), PORSCH (F.) et RAUPP (G.).
Riv. Ital. E.P.P.O.S., 48 (3), 120 (1966).
6. Mac LEOD Jr. (W.M.D.), Mac FADDEN (W.H.) et BUIGUES (N.M.).
J. Food Sci., 31 (4), 591 (1966).
- 7a. GORETTI (G.), NOTA (G.) et ZOCOLILLO (L.).
Essenze Deriv. Agrum., 37 (4), 209 (1967).
- 7b. GORETTI (G.), LAENCINA SANCHEZ (J.) et LIBERTI (A.).
Riv. Ital. E.P.P.O.S., 49 (3), 145 (1967).
- 7c. GORETTI (G.), LIBERTI (A.) et CIARDI (M.).
Essenze Deriv. Agrum., 47 (3), 269 (1977).
8. MURDOCK (D.I.) et HUNTER (G.L.K.).
J. Food Sci., 35, 652 (1970).
9. CALVARANO (M.), BOVALO (F.) et Di GIACOMO (A.).
Essenze Deriv. Agrum., 41 (2), 147 (1971).
10. Di GIACOMO (A.).
Riechst. Arom. Körperpfl., 10, 318 (1973).
11. BALBAA (S.I.), KARAWYA (M.S.) et HIFNAWY (M.S.).
Amer. Perfum. Cosmet., 86 (6), 53 (1971).
12. FINCKE (A.) et MAURER (R.).
Deuts. Belensm. Rund., 69 (11), 414 (1973).
13. KUGLER (E.), LANGLAIS (R.), HALANG (W.) et HUFSCHEIDT (M.).
Chromatographia, 8 (9), 468 (1975).
14. HALANG (W.A.), LANGLAIS (R.) et KUGLER (E.).
Anal. Chem., 50 (13), 1829 (1978).
15. Di GIACOMO (A.).
Labo-Pharma Problèmes et Techniques, juin, 277, 508 (1978).
16. PRALORAN (J.C.).
Fruits, 33, 11, 693 (1978).
17. MIQUEL (J.D.), RICHARD (H.M.J.) et SANDRET (F.G.).
J. Agr. Food Chem., 24, 4, 833 (1976).
18. SALE (J.W.).
J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 36, 1188 (1953).

TABLEAU RECAPITULATIF 5.

composés	Trav. Ant.		DEGS	n° pic PEG 20M		n° pic SE-30		Dérivation		GC-MS	Catégorie	
	PG	EC		PG	PG	EC	PG	EC	PG		EC	PG
Hydrocarbures												
α - pinène	x	x	x	6*	5*	6	4*	A	A	x (29)	1	1
(-) trans pinane				6*	5*?		6*	A	A		4	4
β - pinène	x	x	x	8*	7*	8*	6*			x (29)	1	1
Sabinène	x	x	x	8*	7*	8*	7*			x (29)	1	1
(-)nopinène				8*							4	
Camphène	x	x	x	9*	8	7	5			x (29)	1	1
Myrcène	x	x	x	9*	9*	9*	6*			x (29)	1	1
Limonène	x	x	x	10*	9*	11*	7*	C		x (29)	1	1
Δ ₃ Carène	x	x		10*	9*	10*	7*	C		x (30)	2	1
γ -Terpinène	x	x	x	12*	11	13*	8*			x (29)	1	1
α - Terpinolène	x	x	x	13*	13*	14	11	C?		x (30a)	1	1
α - Phellandrène	x	x		13*	13*	11*	7*	C?			2	2
p-cymène	x	x	x	13*	13*			C?		x (31)	2	2
α -terpinène	x	x		13*	13*	11*	7*	C?			2	2
β -Caryophyllène	x	x		46*	53	47*	58			x (32)	2	1
α -humulène		x		50*	61*	48*	69			x (32)	2	1
Valencène				53*	66*?	55?	76				4	4
Tricyclène					6*	5 ?	3*			x (30b)	4	4
(+)cis pinane							6*					4
Néo Allocimène					21*?		22*					4
Alcools												
Propanol-2		x	x	4	4	C9					3	4
Heptanol-3				14		4*?		C			4	
Heptanol-2				16				B			4	
Hexen-3 ol-1	x	x		19*	18		3*	B,D		x (30c)	2	1
Trans-2 Héxénol	x			22*	20	4*?		B,C,D			2	4
Linalol	x	x	x	38	40	16*	15*	D	D	x (33)	1	1
Octanol		x		39	41	16*	14	B,C,D	A,C		3	1
Isopulégol				42*	45	21*	19	B,D	A	x(34a)	3	3
Terpinène-4 ol-1	x	x	x	44*	50*	24	24*	A,D		x (35)	1	1
Myrcénol				45	52	18*?	16*	A,B	A,B		4	3
p-menthène-1 ol-4				45	51		25	A,B	D	x (34b)	4	3
Menthol				47	56	27*?	27	B	C		4	3
Nonanol-1		x		48	57*	28*	31*	C,A,B	C		3	1
Isobornéol				49*	59			D	A,B,C		4	4
α -terpinéol	x	x		51*	62	28*	30	A	B,D	x (34b)	1	1
Décanol-1		x				C13*	C13				4	2
Bornéol		x		51*	63	31	36	A			3	2
(-) Bornéol						32 ?					4	
(-) Citronellol				54		34*		A			3	
(-) trans myrtanol					78	34*					4	4
Citronellol	x	x		55*	67	C13	41*	B,D	A,B		1	1
Eucalyptol	x					11*					2	
Nérol	x	x		57	73*	33*	40*	A	B,D	x (34c)	1	1
Géraniol	x	x	x	58*	74	25	35	B	A,B,D		1	1
Eugénol				101	109	45*	55*	C,A	A		3	3
Homolimonellol				88		87?	116?	C			4	4
Thymol		x		59	75	C13	C13	B	D		3	1
Undécanol	x			60*	76	46	57	A,B,C	B,C,D		1	3
Guaiacol				60*	77	18*	16*	A,B,C	D		3	3
(-) cis myrtanol				61		34*	42*	A,B			3	4
Dodécanol-1		x		75	89	60	75	B,C	B,D		3	1

Composés	Trav. Ant.		DEGS	n° pic PEG 20 M		n° pic SE-30		Dérivation		GC-MS	Catégorie	
	PG	EC		PG	PG	EC	PG	EC	PG		EC	PG
(-) Périlyl alcool				80	93			B	D		4	4
Isosafrol				87	99	43	52	A,B,D			3	4
Heptanol-4					12				A,B,C			4
Hexanol		x			16				B,C			2
Octanol-3					19*		7*?		C			4
(-) myrténol					73*		33*?		B,D			4
Esters												
1-octène 3-yle acétate				21?							4	
Tétrahydrolynalyl acétate				24*	22	30	37	C			3	4
Caprylate d'éthyle	x			25		27*	29*	B			1	4
Butyrate de cis hexényl-3				29	30	23*	23		B		4	3
Isobornyl acétate				32*				B			4	
Octyl acétate	x	x	x	32*	31*	29	32	B	C,B		1	1
Butyrate de trans hexényl-2				32*		19		B			3	
Octène-1 3-yl butyrate				35*	36		43	B	B		4	3
Lynalyl acétate	x	x		40	43	32	40*	B	B	x (34d)	1	1
Nonyl acétate		x		42*	47	36	46	B	B		3	1
Citronellyl acétate		x	x	49*	58	42	50	B			3	2
Décyl acétate		x		50*	60	48*	60				4	2
Néryyl acétate	x	x		52*	65*	44	51*	B	A,B	x (34e)	1	1
Méthyl anthranilate	x	x		53*	66*	41	51*	B			1	2
Géranyl acétate	x	x	x	55*	68	45*	55*	B	B		1	1
Butyrate de linalyle					64*		61*?	B				4
Bornyl acétate							42*			x ? (34f)		4
Lynalyl benzoate							118?					4
Aldéhydes												
Isovaléraldéhyde				3								4
Héxanal		x		7	6*			A	D	x (30 d)	4	1
Heptanal	x	x		10*	9*			C		x (30e)	2	1
Trans-2-Héxène-1-al	x			10*				C			2	
Octanal	x	x	x	15	14	10*	7*	A	A	x (30f)	1	1
Nonanal	x	x	x	22*	19*	18	15*	A,C,D	C,D		1	1
Trans 2-octénal				26	26	12	8*		A		4	3
Furfural	x		x	28				A,D			1	
Citronellal	x	x	x	32*	32*	21*	21	A,D	A		1	1
Décanal	x	x		34*	33		31*	A,D	A		2	1
Undécanal		x		46*		C13	C13	A,D			3	2
Néral	x	x	x	50*	61*	29*	33*	A,D	A,B,D	x (34g)	1	1
Géranial	x	x	x	52*	65*	34*	39	A,D	A,B,D	x (48)	1	1
Cuminaldéhyde				56*	72		33*	D			4	4
Aldéhyde péryllique					71	33*?	40*	D	A		4	3
3-méthoxy benzaldéhyde				67	83	28*	29*		A		4	3
Aldéhyde myristique		x		70	85	C16	C16	A	A		3	1
2-Anisaldéhyde				73	87			A	A,D		4	4
Anisaldéhyde				82	96			A,D	A,D		4	4
Cinnamaldéhyde				83	97	33*	40*	A,B,D	A,B,D		3	3
Aldéhyde laurique	x	x			64*	47	59		B,D		2	1
Cétones												
Méthyl-2 heptanone-3				9*?			4*				4	4

	Trav. Ant.		DEGS	n° pic PEG 20 M		n° pic SE-30		Dérivation		GC-MS	Catégorie		
	PG	EC		PG	PG	EC	PG	EC	PG		EC	EC	PG
Octanone-3				12*		9*						4	
Nonanone-4				18		13*?		A				4	
Méthyl hepténone		x	x	19*	15			A,D	A			4	1
Nonanone-3				20	17	15*	13	A,D	C			3	3
Fenchone				24*		16*		C				4	
Décane-3				30	31*	26*	26	D	C			3	3
Décane-2				33		26*	28	C				3	4
Menthone				34*	34		41*	A,B	A,C			4	3
Camphre				36	38			A,C	C			4	4
Méthyl nonyl cétone				43	48			C				4	4
p-Carvone		x		44*	49		22*	A	A			4	1
Isophorone				44*	50*			A				4	4
Nonanone-5						13*?	8*					4	4
p-Méthyl acétophénone					69	23*	24*					4	4
(+) Pulégone						29	34					4	4
Nootkatone		x			57*	92	123		C			4	2
α -ionone					78*								4
β -ionone					84		74		A				3
Dodécane-3							54						4
Acides													
Acide acétique	x	x		23	21*			A,B,D	A			2	2
Acide propionique				35*	35			A,E				4	4
Acide D(+) Malique				71				A,B,D				4	
Acide octanoïque				89				E				4	
Acide laurique								E				4	
Acide myristique		x						E				4	2
Acide palmitique								E				4	
Acide L(-) Malique		x			90				A,E				2
Acide caprylique		x			100				A				2
Acide hexanoïque		x							E				2
Ethers													
Eucalyptol	x		x	10*	10				C			2	4
Linalol oxyde trans				27	27	13*	12	A,B				3	4
Linalol oxyde cis				31	32*	15*		D				3	4
Farnésyl méthyl éther				58*	74*	78	104	B				3	4
Caryophyllène oxyde				77	91	68	85					4	4

PG : petitgrain EC : écorce C₉ : nonane C₁₃ : tridécane C₁₆ : hexadécane

19. MEKLATI (B.Y.), BADJAH HADJ AHMED (A.Y.) et DERUAZ (D.).

Riv. Ital. E.P.P.O.S., 61, 6, 268 (1979).

20a. LITTLEWOOD (A.B.).

Chromatographia, 1, 133 (1968).

20b. HOFF (J.E.) et FREIT (E.D.).

Anal. Chem., 36, 6, 1002 (1964).

21. WISNIEWSKI (J.), SCHMIDT (J.) et REDSTONE (R.).

application note HEWLETT PACKARD «Analysis of essential oils by GLC» ANC 13-69 (1969).

22. PREVOT (A.F.) et MORDRET (F.X.).

Revue française des Corps gras, 7-8, 409 (1976).

23a. ESPOSITO (G.C.).

Anal. Chem., 40, 12, 1902 (1968).

23b. Mc GUGAN (W.A.) et HOWSAM (S.G.).

J. Chromatogr., 82, 370 (1973).

24. Syndicat national des Fabricants et Importateurs d'Huiles essentielles et Produits aromatiques naturels, Grasse (France), 1959.

25. Di GIACOMO (A.).

Riv. Ital. E.P.P.O.S., 56, 8, 418, (1974).

26. Di GIACOMO (A.) et CALVARANO (M.).

Riv. Ital. E.P.P.O.S., 55, 5, 310 (1973).

27. HUET (R.).

Parfums, Cosmet. Arômes, mars-avril, 8, 61 (1976).

28a. von RUDLOFF (E.).

Can. J. Chem., 39, 1190 (1961).

28b. Ibid.

Can. J. Chem., 46, 679 (1968).