

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire Présenté par

BELKADI Khadidja

En vue d'obtenir le diplôme de Master

| | |
|---------|----------------------------------|
| Domaine | Science de la matière |
| Filière | Chimie |
| Option | Chimie des substances naturelles |

Titre

Valorisation des extraits du *Sapindus Mukorossi* en tant que bioinsecticide de la Capnode

Soutenu le 10 octobre 2011, devant le jury composé de :

| | | | |
|---------------|------|------------|---------------------|
| M.EL HATTAB | Pr. | Président | Université de Blida |
| S. KASMI | MCA. | Examineur | Université de Blida |
| N. BOUZIDI | MCB. | Examineur | Université de Blida |
| A .HADJ-ZIANE | MCA. | Rapporteur | Université de Blida |

Remerciements

Avant tout je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accordé la force, le courage et les moyens pour accomplir ce travail

Ce travail a été réalisé au laboratoire des substances naturelles du département de chimie, faculté des sciences.

Je tiens particulièrement à remercier mon encadreur Madame HADJ-ZIANE-Zafour. A pour ses conseils, ses commentaires et sa bienveillance. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude pour m'avoir guidée et aidée tout au long de la réalisation de ce mémoire.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à ma Co-promotrice madame Youcefi .D pour ces précieux conseils et ses bonnes orientations.

Mes vifs remerciements à madame KHITABATE .L et tous les travailleurs de SRPV de Boufarik et l'ITAF de Tessala EL Merdja.

Je tiens à remercier Professeur EL HATTAB.M pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. C'est un très grand honneur et un très grand plaisir pour moi.

Je remercie également Dr S. Kasmi et Dr. N.Bouzidi, qui me fait l'honneur de juger ce travail, je vous adresse l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer mon éternelle reconnaissance et ma profonde gratitude à mes parents et à tous les membres de ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé ;

Sans oublier tous mes chers amis pour les bons moments passés ensemble.

RESUME

L'objectif de cette étude est la valorisation des extraits de l'espèce *Sapindus Mukorossi* et son application des extraits en tant que biopesticide contre un ravageur des arbres fruitiers ; il s'agit du Capnodes.

L'extraction des substances actives des différentes parties de l'arbre a montré que les fruits sont plus riches en saponines (89%) comparativement aux feuilles et tiges (moins de 1%) ; ceci a été aussi confirmé par la caractérisation par des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques.

Les extraits des fruits s'est avéré très efficace en tant que bioinsecticides, en effet pour une concentration de 3%, les saponines ont donné une efficacité de 100% pour une durée de 24H.

Mots-clés : *Sapindus Mukorossi* ; biopesticide ; Capnodes (*capnodis tenebrionses L*) ; bioinsecticides.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تثمين مستخلصات الأشجار من نوع *Sapindus Mukorossi*. تثبت التجارب أن الفاكهة تحتوي على مواد فعالة أكثر من الأوراق و الساق، و قد أثبتت هذه التحاليل الكيميائية و المطفائية ما تحت الحمراء بتحويل فوري.

من جهة أخرى تثبت هذه الدراسة أن المستخلصات من الفاكهة جد فعالة لإزالة نوع من حشرات الخنفوس الأسود للأشجار المثمرة فبتركيز 3% تمت إبادة الحشرات بنسبة 100% في يوم واحد.

الكلمات المفتاحية:

Sapindus Mukorossi ، حشرات الخنفوس الأسود، مستخلصات الفاكهة، التحاليل الكيميائية.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différentes espèces du genre *Sapindus*.

Tableau II.2.1 : Caractéristiques des différents extraits bruts préparés à partir des fruits du *Sapindus mukorossi*.

Tableau II.2.2 : Caractéristiques des différents extraits bruts préparés à partir des feuilles et des tiges du *Sapindus mukorossi*.

Tableau II.2.3 : Rendements d'extractions des fruits.

Tableau II.2.4 : Rendements d'extractions des feuilles et des tiges.

Tableau II.2.5 : Résultats de criblage chimique.

Tableau II.2.6 : Résultats obtenus pour le test de mousse des saponosides.

Tableau II.2.7 : Les résultats de traitement de saponines de concentration de 3%.

Tableau II.2.8 : Les résultats de traitement de saponines de concentration de 2%.

Tableau II.2.9 : Les résultats de traitement de saponines de concentration de 1%.

Tableau II.2.10 : Les résultats de traitement de l'extrait d'eau de concentration de 3%.

Tableau II.2.11 : Les résultats de traitement de l'extrait d'eau de concentration de 2%.

Tableau II.2.12 : Les résultats de traitement de l'extrait d'eau de concentration de 1%.

Tableau II.2.13: Les résultats de traitement de l'extrait d'éthanol de concentration de 3%.

Tableau II.2.14 : Les résultats de traitement de l'extrait d'éthanol de concentration de 2%.

Tableau II.2.15: Les résultats de traitement de l'extrait d'éthanol de concentration de 1%.

Liste des figures

Figure I.1 : Arbre du *Sapindus Mukorossi*.

Figure I.2 : Les feuilles du *Sapindus Mukorossi*.

Figure I.3 : Les fleurs.

Figure I.4 : Les fruits mûrs.

Figure I.5 : Les graines.

Figure I.6 : Structure chimique des saponines.

Figure I.7 : Œuf et larve du Capnode.

Figure I.8 : Cycle de développement du Capnode.

Figure II.1.1 : Différents états de la matière végétale.

Figure II.1.2 : Le montage de soxhlet.

Figure II.1.3: procédure de l'extraction et la séparation des Saponines à partir de la
poudre Végétale.

Figure II.1.4 : Montage de Ross-Miles.

Figure II.1.5 : Adulte de Capnode.

Figure II.1.6 : Adultes de Capnode.

Figure II.2.1 : Extrait aqueuse de fruit.

Figure II.2.2 : Extrait étherique des feuilles.

Figure II.2.3 : Extrait étherique des tiges.

Figure II.2.4 : Aspect des saponines extraites.

Figure II.2.5 : Spectre IR de l'extrait éthalonique des fruits.

Figure II.2.6 : Courbe de variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps.

Figure II.2.7 : Avant traitement.

Figure II.2.8 : Après traitement.

Figure II.2 .9: Le taux de mortalité des Capnodes en fonction de la concentration de Saponines.

Figure II. 2.10 : Le taux de mortalité des Capnodes en fonction de la concentration de l'extrait de l'eau.

Figure II.2.11 : Le taux de mortalité des Capnodes en fonction de la concentration d'extrait de l'éthanol

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENT

RESUME

ABSTRACT

ملخص

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| Chapitre I : Synthèse bibliographique | 4 |
| I.1 Introduction | 5 |
| I.2 Présentation de la plante <i>Sapindus Mukorossi</i> | 5 |
| I.3 Etude chimique des espèces de genre <i>Sapindus</i> | 8 |
| I.3.1 Techniques utilisées dans l'extraction | 8 |
| I.3.2 Extractions des saponines | 9 |
| I.3.3 Métabolites secondaires isolés de <i>Sapindus Mukorossi</i> | 10 |
| I.3.3.1 Principaux métabolites isolés de <i>Sapindus Mukorossi</i> | 10 |
| I.4. Activités biologiques des espèces appartenant au genre <i>Sapindus</i> | 13 |
| I.5. LES BIOPESTICIDES | 14 |
| I.5.1 Pollution et Pesticides | 14 |
| I.5.2 Bioinsecticides comme alternatives aux insecticides | 15 |
| I.5.3 Avantages et inconvénients | 16 |
| I.5.4 Les insecticides d'origine botanique | 17 |
| I.6 Capnodes (<i>Capnodis tenebrionese</i> L) | 18 |
| I.6.1 DESCRIPTION DE L'INSECTE | 18 |
| I.6.2 Cycle de développement | 19 |
| I.6.3 Taxonomie de <i>Capnodis tenebrionese</i> L | 20 |
| I.6.4 Distribution géographique du <i>Capnode</i> | 20 |
| I.6.5 Dégâts et Plantes hôtes | 21 |
| Chapitre II : Etude expérimental | 22 |
| Partie 1 : Matériels et Méthodes | 23 |
| II.1.1 Introduction | 23 |

| | |
|---|----|
| II.1.2 Date et Lieu de récolte de l'espèce <i>Sapindus Mukorossi</i> | 23 |
| II. 1.3 Extraction des substances actives | 23 |
| II.1.3.1 Préparation de la matière végétale | 23 |
| II.1.3.2 Préparation des Extraits | 24 |
| A/ Extraits des fruits par macération à froid | 24 |
| B / Extraits des fruits par l'éthanol | 24 |
| C / Extraction de la poudre des péricarpes de fruit par soxhlet | 25 |
| II .1. 3.3 Extraction de la saponine pure | 26 |
| II.1.3.4 Extraits des feuilles et des tiges | 28 |
| II.1 .3.5 Rendement des extraits | 28 |
| II.1. 4 Caractérisations des familles de constituants chimiques | 28 |
| II .1 .5 Les méthodes de caractérisation de l'extrait du fruit en tant que biosurfactant | 30 |
| II .1.5.1 L'étude de la stabilité de la mousse | 30 |
| II .1.5. 2 La Méthode de Ross-Miles | 31 |
| II.1.6 Les méthodes d'analyses spectroscopiques | 32 |
| IV.7 Application en tant que biopesticide : mesure de l'activité bioinsecticide des saponines de <i>Sapindus Mukorossi</i> par les capnodes (<i>Capnodis tenebrionises L</i>) | 32 |
| Partie 2 : Résultats et Discussion | 34 |
| II.2. 1 Extraction des matières bioactives | 34 |
| II.2.2 Rendements d'extraction | 35 |
| II. 2 .3 Purification des saponines | 36 |
| II. 2.4. Les résultats des tests de détection des constituants chimiques | 37 |
| II. 2 .5 Calcul de l'indice de mousse | 38 |
| II.2.6 Les résultats de la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 39 |
| II.2.7. Les résultats d'application des extraits du <i>Sapindus Mukorossi</i> en tant que biopesticide | 40 |
| II. 2 .7.1 Traitement avec les saponines pures | 40 |
| II.2.7.2 Les résultats d'application de traitement de l'extrait d'eau | 42 |
| II. 2.7.3 Les résultats d'application de traitement de l'extrait d'éthanol | 43 |
| Conclusion générale | 47 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | |
| ANNEXES | |



***Introduction
Générale***

INTRODUCTION GENERALE

Les plantes jouent un rôle très important dans le vécu quotidien des Hommes. En effet, depuis l'antiquité, elles sont utilisées comme bois de chauffage, matières premières dans l'immobilier, la décoration et dans les soins traditionnels de certaines maladies. De nos jours, elles sont devenues une véritable ruche à médicaments car, elles sont totalement intégrées dans les mœurs et interviennent en pharmacopées traditionnelle et moderne dans la lutte contre de nombreuses maladies.

D'une autre part, L'agriculture est sujette à de sérieux problèmes de ravages par des insectes et des parasites, le recours à des pesticides pour y remédier devient indispensable. Cependant, la contamination généralisée de l'environnement (air, eau de pluie, eau de boisson...) et de la nourriture par les pesticides rend inévitable la contamination de l'être humain par ces mêmes pesticides qui sont connus par leurs effets allergiques, causent des maladies chroniques et surtout cancérigènes.

Un demi- siècle d'utilisation intensive des pesticides de synthèse est les désordres écologiques qu'elle a provoqués montrent l'urgence d'une réflexion sur des approches alternatives ou complémentaires pour le développement durable de l'agriculture. Les biopesticides d'origine végétale peuvent constituer une des clés de l'avenir et peuvent source alternative aux pesticides de synthèse.

Les métabolites secondaires des plantes sont réputés depuis l'antiquité pour leurs propriétés pharmacologiques et depuis quelques décades l'Homme s'intéresse également à leurs autres activités biologiques. En particulier, ces composés sont souvent considérés comme étant un moyen de défense de la plante productrice contre divers organismes comme les pathogènes et les ravageurs.

Le Sapindus Mukorossi est une espèce végétale très répandue en Algérie. L'arbre repousse naturellement toute sorte d'insecte, il s'avère qu'en raison de sa richesse en saponines, elle révèle un intérêt particulier dans le domaine agricole et d'autres

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Le *Sapindus* figure parmi les végétaux introduits en Algérie par la Pépinière du Gouvernement colonial français, un des plus intéressants est une espèce du genre *Sapindus* importée en 1845 [1].

Cet arbre, qui provenait des collections du Muséum, s'est rapidement développée et en 1859, des jeunes sujets étaient déjà mis en vente sous le nom de *Sapindus indicus*. En 1867, M. Hardy, dans une très intéressante note à la Société d'acclimatation, appelle l'attention sur la fructification abondante des *Sapindus* élevés à la Pépinière du Gouvernement ou Jardin d'Essai. Ce *Sapindus* est d'origine japonaise.

C'est le *Sapindus Mukorom* légèrement modifié, ce qui justifie sa dénomination de *Sapindus nilia* appliquée à la forme fertile susceptible d'être cultivée. Le fruit est formé par une coque charnue, luisante, devenant coriace, gommeuse, translucide par la dessiccation [2].

I.2 Présentation de la plante *Sapindus Mukorossi*

- **Systematique et taxonomie**

La famille des Sapindacées est une famille tropicale et subtropicale qui se compose de 158 genres et 2230 espèces [3].

- **Classification systematique**

Parmi les classifications basées essentiellement sur des critères morphologiques et anatomiques, celle de Cronquist est la plus utilisée [4].

Ci-après sont mentionnées les différentes caractéristiques selon cette classification

- ❖ **Règne:** Plante
 - ❖ **Sous règne:** Tracheobionta (plante vasculaire)
 - ❖ **Division:** Magnoliophyta (Flowering plants)
 - ❖ **Classe:** Magnoliopsida (Dicotyledones)
 - ❖ **Sous classe:** Rosidée
 - ❖ **Ordre:** Sapindales
 - ❖ **Famille:** Sapindacée (Soapberry family)
 - ❖ **Tribu:** Andropogonée
 - ❖ **Genre:** Sapindus (Soapberry)
 - ❖ **Espèce:** *Sapindus Mukorossi* (Chinese soapberry)
- **Nom botanique:** *Sapindus Mukorossi*

- **Description de la plante**

Tous les *Sapindus* sont des arbres à savon.

Les deux espèces principales fournissant

les Noisettes de lavage sont asiatiques

(Inde et Népal principalement):

Le *Sapindus mukorossi* (grosses Noisettes) et

Le *Sapindus trifoliatus* (petites Noisettes) [5].

C'est un petit arbre au tronc court, dépassant rarement une douzaine de mètres de hauteur.

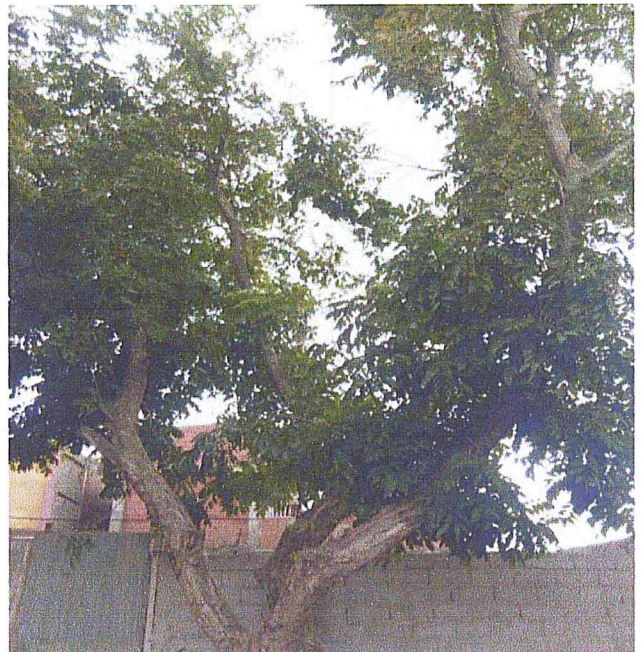


Figure I.1 . Arbre du *Sapindus Mukorossi*

Les plus gros fruits pèsent 6 à 7 g, les plus petits pèsent 2 à 5 g. La graine est noire lisse, sphérique, elle représente à peu près, le tiers du poids total du fruit, sous une enveloppe solide, se trouve un gros embryon, Les arbres donnent leurs premières Noisettes au bout de 5 à 10 ans et la récolte s'étale ensuite annuellement sur 75 ans. Elle se fait en septembre/octobre. En général, 100 à 1500 kg de Noisettes par arbre et par an [6].

Les feuilles sont alternes et de forme arrondie, elles sont constituées de tiges de 15 à 40 cm et dotées de 14 à 30 folioles : la foliole terminale est souvent absente. Le feuillage est persistant dans les pays d'origine mais, on a observé que dans notre pays cet arbre perd ses feuilles dans les périodes froides donc, on a conclu que le feuillage est caduque.



Figure I.2 .les feuilles de *Sapindus Mukorossi*



Figure I.3. Les fleurs

Les fleurs, qui apparaissent à la fin du printemps, forment de larges panicules d'une quinzaine de centimètres de diamètre composées de petites fleurs de

Les fruits, mûrs en automne, sont réunis en grappes de drupes translucides de 1 à 2 cm de diamètre et dotés d'une fine peau, de couleur jaune-orangé au début, puis jaune-marronné de plus en plus foncée en mûrissant, et contiennent de 1 à 3 grains.

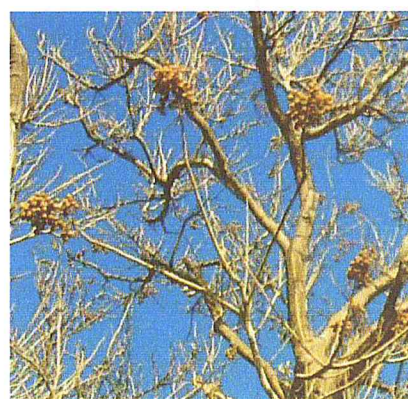


Figure I.4. Les fruit mûrs

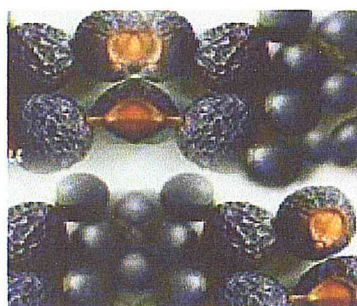


Figure I.5.Les graines

Les plus gros fruits pèsent 6 à 7 g, les plus petits pèsent 2 à 5 g. La graine est noire lisse, sphérique, elle représente, à peu près, le tiers du poids total du fruit, sous une enveloppe solide, se trouve un gros embryon huileux [7].

- **Distribution géographique**

Le *Sapindus Mukorossi* est une espèce rencontrée dans les forêts humides sempervirentes près des côtes, elle pousse principalement dans la région de la Mitidja.

- **Différentes espèces du genre *Sapindus***

Le nombre d'espèces de *Sapindus* est sujet à controverse, particulièrement en Amérique du nord, où seulement trois espèces sont reconnues qui sont *Sapindus Saponaria*, *Sapindus Mukorossi* et *Sapindus Trifoliatus*.

Tableau I.1 : Différentes espèces du genre *Sapindus*

| Non de l'espèce | Répartition |
|-----------------------------|---|
| <i>Sapindus delavayi</i> | Chine |
| <i>Sapindus emarginatus</i> | Asie du sud |
| <i>Sapindus mukorossi</i> | De sud de la Chine à l'Himalaya |
| <i>Sapindus saponaria</i> | L'archipel des Florida keys, les Antilles et en Amérique centrale |
| <i>Sapindus trifoliatus</i> | Sud de l'Inde et au Pakistan |

I. 3 Etude chimique des espèces de genre *Sapindus*

I. 3. 1 Techniques utilisées dans l'extraction

L'extraction du métabolite secondaire végétal peut se réaliser par trois techniques différentes utilisant soit des solvants, soit de la vapeur, soit des fluides supercritiques [8]. Chacune présente ses avantages et ses inconvénients. Le coût total est étroitement lié à la technologie nécessaire pour atteindre en toute sécurité la température et la pression exigées par la méthode choisie. C'est pourquoi l'extraction par solvant est souvent préférée par rapport aux autres techniques. Pour le substrat végétal : étant une matière «vivante», donc évolutive. La qualité des plantes varie selon les origines géographiques, les saisons, le conditionnement et le stockage. Le choix du solvant est primordial pour obtenir une bonne extraction des molécules visées tout en respectant des contraintes de sécurité et de coût économique. Le choix de l'équipement va conditionner le procédé mis en œuvre (fonctionnement continu ou discontinu, taille des

lots, mode de contact solide-liquide), et la nature des opérations connexes (filtration) [9]. Les extraits des fruits ont été préparés par solvant tels que : l'éthanol, méthanol [10,11], on note aussi la préparation de certains extraits par macération [12], et l'utilisation du soxhlet [13].

L'étude chimique des extraits de différentes parties de plante appartenant au genre *Sapindus* a permis l'isolement des métabolites secondaires appartenant à différentes classes chimiques.

On note particulièrement la présence de la classe des saponines (saponines, terpénoïdes, saponines stéroïdes), des terpènes (sesquiterpènes, triterpènes), des stéroïdes.

I. 3. 2 Extractions des saponines

La méthode commune pour une purification préliminaire des saponines après l'étape de l'extraction est la partition des saponines entre l'extrait aqueux et le n-butanol, comme elles sont purifiées par précipitation, par adsorption, par ultrafiltration et par chromatographie [14].

Quelques méthodes d'extraction décrites dans la littérature

a) La méthode élaborée par Applebaum et al. (1969)

Les saponines sont extraites selon la méthode élaborée par Applebaum *et al* (1969) et légèrement modifiée. Le broyat du fruit de *C. frutescens* a été délipidé durant deux heures par du n-hexane. Après l'élimination de la phase organique, le précipité obtenu a été macéré dans l'éthanol absolu sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 24 heures. La phase éthanolique a été évaporée à sec sous vide à 40 °C par le rotavapor. Le résidu sec a été extrait trois fois par un mélange eau distillée/éther de pétrole (v : v) chauffé à 50 °C dans un bain-marie pendant 30 minutes. Les phases aqueuses ont été mélangées puis reprises par n-butanol. La phase organique, évaporée à sec à 40 °C par le rotavapor [15].

b) **La méthode suggérée par Huang**

Des saponines ont été extraites à partir *du S. mukorossi* par la méthode suggérée par Huang avec une légère modification. Les péricarpes *du Sapindus mukorossi* sont broyés et extraites trois fois avec l'eau bouillante. Après filtration, l'extrait à l'eau est concentré, divisé et traité avec un volume égal d'acétate d'éthyle. La phase d'acétate éthylique a été encore divisée avec un volume égal de n-butanol puis a été évaporée [16].

c) **La méthode utilisée pour l'extraction de six ginsenosides (Rb1, Rb2, Rc, Rd, Re and Rg1) des racines de *P. quinquefolius*.**

La méthode d'extraction : la sonication dans le méthanol à température ambiante. [17].

d) **La méthode : chauffage à reflux avec une solution aqueuse d'éthanol à 70 % dans un bain marie pour une heure, le filtrat est évaporé à sec sous vide, le résidu est dissous dans l'éthanol aqueux à 70%, transféré dans un ballon jaugé, et dilué. La solution témoin est centrifugée à 3000 *tours* pendant 10 minutes [18].**

e) **La poudre des racines *de koreana de P* est pesée exactement et extraite au moyen du méthanol de 50% pour 2 h à 90°C, en utilisant un reflux. Cet extrait est filtré, évaporé sous vide, puis suspendu dans 100 ml de méthanol à 50% dans une fiole jaugée. Cette solution est filtrée à l'aide d'une membrane de 0.45 µm (millipore, nylon, 170 millimètres) [19].**

f) **Les pousses *des officinalis de A* sont extraites par percolation avec 2.5 l d'éthanol aqueux (70%) à la température ambiante pour 24 h, puis soniquées trois fois à pH 5.0 (3 x 2.5 L), les solutions combinées d'extraction sont transférées dans la centrifugeuse et centrifugées à 5000 tr/mn pour 10 min, de sorte que l'extrait de saponines soit obtenu (Huang et Kong, 2006 ;Mandal *et autres.*, 2006). Cet extrait est alors concentré à sec en chassant le solvant dans l'évaporateur rotatif sous pression réduite [20].**

I. 3. 3 Métabolites secondaires isolés de *Sapindus Mukorossi*

L'étude chimique des extraits de différentes parties du plante appartenant au *Sapindus Mukorossi* a permis l'isolement en particulier des saponines, des terpènes, des stéroïdes, ainsi que d'autres composés.

I. 3. 3 .1 Principaux métabolites isolés de *Sapindus Mukorossi*

❖ Les saponines

Les saponosides ou saponines sont un groupe de métabolites secondaires, un groupe important de glycosides fréquemment rencontrés chez les végétaux, largement distribué dans les plantes supérieures. Elles sont considérées responsables de nombreuses propriétés pharmacologiques [21]. (ANNEX 1)

Ils tirent leur nom du latin « *sapo* » signifiant savon en raison de leur propriété à former des solutions moussantes en présence d'eau [22].

Sapindus Mukorossi est riche en saponines, de masse moléculaire entre 600 à 2000 Daltons et de structure complexe. Ce n'est que dans les années 70 avec l'aide des techniques de dégradation chimiques que leurs structures furent déterminées.

D'après (Brahman et al. 1996) les majeurs composants du péricarpe du fruit de *Sapindus Mukorossi* sont :

| | | |
|-----------------------------|-------|---------|
| Saponosides (saponines) | | 20-30 % |
| Sucres | | 10 % |
| Mucilage | | 20 % |
| Triglycérides (acides gras) | | 23 % |
| Cellulose | | 10-15 % |

Les saponines représentent un pourcentage assez élevé de la composition des fruits de *Sapindus Mukorossi*.

Au niveau structural, les saponines sont classées en deux groupes en fonction de la nature de leur génine pouvant être de type stéroïdique ou triterpénique. Les unités saccharides qui constituent les saponines sont communes: glucose, galactose, arabinose, rhamnose, xylose, fucose et acide glucuronique. La partie sucre de la molécule peut compter jusqu'à 11 oses liés à la génine par une liaison de type acétal. Habituellement, la liaison glycosidique s'effectue entre une seule section saccharidique et le groupement hydroxyle en position 3 de la génine monodesmoside. Toutefois, un deuxième chaînon

peut s'ajouter par une liaison ester avec le carboxyle en position 28 pour donner une bidesmoside. Ces bidesmosides facilement converties en monodesmosides par hydrolyse chimique ou enzymatique, sont de loin les saponines les plus fréquentes de la pharmacopée végétale.

Les saponines peuvent être classées en deux groupes en se basant sur la nature de leur squelette aglycone. Le premier groupe est constitué par des saponines stéroïdiennes, qui se rencontrent presque exclusivement dans les monocotylédones angiospermes. Le deuxième groupe est les saponines triterpenoïdes, qui sont le plus commun et on le rencontre chez les dicotylédones angiospermes, quelques auteurs distinguent un troisième groupe appelé amines stéroïdiennes, qui est classé par certains auteurs comme des alcaloïdes stéroïdiennes [21]. Les saponines stéroïdiennes consistent en aglycone stéroïdien, un squelette C27 spirostane et généralement avec l'inclusion aussi d'une structure à six cycles (Figure I.5 structure A). Dans quelques cas, dans les matériaux frais des plantes, le groupe hydroxyle situé à la position 26 et s'engage dans une liaison glycosidique ainsi la structure de l'aglycone reste pentacyclique. Cela a été mentionné comme un squelette furostane (Figure I.5, structure B). Les saponines triterpenoïdes consistent en un aglycone triterpenoïde, formé d'un squelette C30, et l'inclusion d'une structure pentacyclique (Figure I.5, structure C).

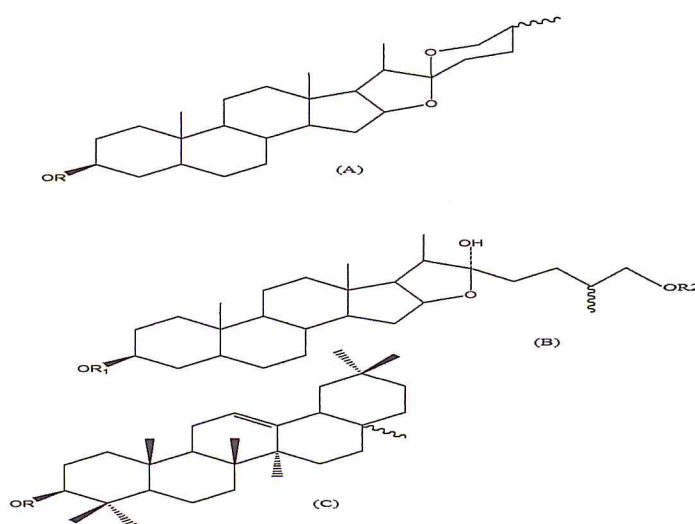


Figure I.6. Structure chimique des saponines.

Squelette aglycone : (A) spirostane stéroïdien, (B) furostane stéroïdien et (C) saponines triterpenoïdes, R = sucre.

Les Saponines ont été recherchées comme des détergents [21]. Les saponines ont aussi été recherchées par l'industrie pharmaceutique parce qu'elles forment le point de départ de l'hémi-synthèse des médicaments stéroïdiens. Elles présentent plusieurs propriétés pharmacologiques et sont employées dans la phytothérapie et dans l'industrie cosmétique. Elles formeraient les principaux constituants de plusieurs remèdes issus des plantes et elles sont considérées responsables de nombreuses propriétés pharmacologiques [23].

Les saponines et les polyphénols sont considérés des éléments clefs dans la pharmacopée traditionnelle chinoise et sont responsables de la plupart des effets biologiques observés [24].

❖ Les Terpènes

Les terpènes forment un groupe de produits naturels largement représenté et d'un intérêt chimique considérable, très diversifiés. Ils ont un caractère commun, formés d'unités isopréniques (C₅H₈). Ils sont formés de l'assemblage d'un nombre entier d'unités penta carbonées ramifiées dérivées du 2-méthyl butadiène, appelées unités isopréniques (C₅H₈) *n*. Ces squelettes peuvent être arrangés de façon linéaire ou bien former des anneaux. De ce fait une classification rationnelle, basée sur ce nombre qu'ils renferment, est possible [25].

❖ Les Stéroïdes

Les stéroïdes isolés sont notamment des stigmastérol, sitostérol [15].

I. 4 .Activités biologiques des espèces appartenant au genre *Sapindus*

Les composés isolés des espèces appartenant au genre *Sapindus* sont très actifs biologiquement, leurs caractéristiques moléculaires expliquent les propriétés variées des saponines : elles sont émoullientes et astringentes, ont des propriétés anti-oxydantes, anticancéreuses, anti-inflammatoires, anti-cholestérolémiques, antibactériennes, antifongiques, insecticides. nous présentons dans ce qui suit les activités biologique les plus importantes.

• Anti-inflammatoire

Une inflammation est un processus physiologique en réponse à des lésions tissulaires résultant d'une pathogène microbien. Les espèces appartenant au genre

Sapindus sont capables de diminuer de manière très importante l'œdème. Cela est dû à la présence de hédéragénine et saponines brut isolé à partir de *Sapindus Mukorossi* [26].

I.5. LES BIOPESTICIDES

I.5.1 Pollution et Pesticides

La présence de pesticides dans l'environnement pose de sérieux problèmes, pour la santé humaine et pour l'équilibre des écosystèmes. Lorsqu'on en trouve dans l'eau de consommation humaine, les risques sont particulièrement élevés ; de même pour les écosystèmes aquatiques, très sensibles aux pesticides, qui peuvent se concentrer dans la chaîne trophique. De plus, les utilisations de pesticides elles-mêmes impliquent aussi des risques sanitaires pour les utilisateurs et les personnes amenées à fréquenter les surfaces traitées, ce qui est courant pour les utilisations non agricoles (boulet, 2005). Car libérés dans l'environnement, les pesticides vont évidemment éliminer les organismes contre lesquels ils sont utilisés. Mais, la plupart de ces produits vont également toucher d'autres organismes que ceux visés au départ, de manière directe (absorption, ingestion, respiration, etc.) ou indirecte (via un autre organisme contaminé, de l'eau polluée, etc.). Les effets sur la biodiversité, et notamment la flore et la faune terrestres et aquatiques, sont donc indéniables. Plusieurs phénomènes peuvent en effet accroître l'impact des pesticides sur la faune et la flore sauvages. Parmi ceux-ci, retenons notamment :

- la dispersion des produits : lors du traitement d'une culture par des pesticides, une proportion non négligeable de produit est disséminée dans l'environnement, au-delà des zones traitées ;
- la non sélectivité : rares sont les pesticides qui ont un effet sélectif, c'est-à-dire ciblé sur une seule espèce ou un groupe d'espèces, car ils interviennent sur des processus fondamentaux du métabolisme (photosynthèse, croissance, reproduction, etc.) communs aux espèces visés et aux autres espèces ;
- la toxicité de la molécule active et de ses produits de dégradation : elle est variable d'un groupe d'espèces à un autre ;
- la rémanence de la molécule et sa capacité d'accumulation dans la chaîne alimentaire : certains pesticides comme les organochlorés (le DDT ou le lindane par exemple) sont peu ou pas dégradés dans le sol et les milieux contaminés (eau, etc.). De ce fait, ces

pesticides vont s'accumuler dans les plantes, voire dans les graisses animales, et donc de se concentrer tout au long de la chaîne alimentaire.

I.5.2 Bioinsecticides comme alternatives aux insecticides

DÉFINITION

Les pesticides sont des substances dont la terminaison du nom en « cide » indique qu'ils ont pour fonction de tuer des êtres vivants, Ils sont composés d'un principe actif d'origine naturelle ou synthétique.

Les pesticides, parfois appelés produits phytosanitaires, ou produits de protection des plantes, selon l'UIPP (Union des Industries de la Protection des Plantes), sont utilisés en agriculture pour se débarrasser d'insectes ravageurs (insecticides), de maladies causées par des champignons (fongicides) et/ou d'herbes concurrentes (ce sont les herbicides) etc.

« Les biopesticides » = terme générique qui englobe les différentes méthodes de contrôle des ravageurs de cultures:

- Microorganismes (virus, bactéries, champignons)
- Métabolites bactériens (antibiotiques)
- Pesticides naturels dérivés des plantes
- Phéromones d'insectes
- OGM pour transformer les plantes et la résistance aux champignons, aux virus et aux insectes ou pour les rendre résistantes aux herbicides
- Nématodes entomophages [27].

Les bioinsecticides peuvent se définir au sens large comme des pesticides d'origine biologique, c'est-à-dire, organismes vivants ou substances d'origine naturelle synthétisée par ces derniers, et plus généralement tout produit de protection des plantes qui n'est pas issu de la chimie. Sous ce vocable, les biopesticides comprennent les agents de contrôle des insectes (auxiliaires) comme les arthropodes entomophages (ex. trichogrammes), les champignons hyphomycètes pathogènes pour les lépidoptères ou coléoptères (ex *Beauveria*), les baculovirus responsables des polyédroses nucléaires (NPV) ou des granuloses (GV) chez les lépidoptères, les bactéries (*Bacillus*), etc... ,

I.5.4. Les insecticides d'origine botanique

Plus de 2000 espèces végétales dotées de propriétés insecticides ont été répertoriées (Grainge et Ahmed, 1988). Dès l'Antiquité, les Chinois, les Grecs et les Romains utilisaient des plantes ou extraits de plantes avec du soufre et de l'arsenic (NAS, 1969). Il a été rapporté que les Romains utilisaient des poudres préparées à partir de *Veratrum* sp comme insecticides et rodenticides tandis que des extraits d'ifs (*Taxus baccata*) ont été utilisés par certains peuples de l'hémisphère nord (Schmutterer, 1992). Sous les tropiques, l'utilisation du neem (*Azadirachta indica* Juss. Meliaceae) est répertoriée depuis au moins 4 000 ans (Larson, 1989). Au XIXe siècle, seuls quelques composés d'origine végétale étaient identifiés et abondamment utilisés comme répulsifs ou produits toxiques parmi lesquels il y avait la nicotine (alcaloïde) et ses dérivés, la roténone, les pyrèthres et les huiles végétales. La nicotine servait à lutter contre les insectes piqueurs suceurs des plantes vivrières. La roténone s'est révélé un composé phytosanitaire du plus haut intérêt.

Après une période d'accalmie autour de 1940, elle est redevenue populaire pour les adeptes de l'agriculture biologique. Elle est utilisée pour lutter contre le doryphore de la pomme de terre (Weinzeirl, 1998). Les pyrèthres servaient pour se débarrasser des poux lors de les guerres napoléoniennes (Ware, 1991). Ces produits pouvaient provoquer de nombreux effets sur les mammifères mais vu leur instabilité à la lumière, à l'air et à l'humidité, ces risques étaient considérablement amenuisés. À cause de ces aspects, les pyrèthrinoïdes de synthèse ont fait leur apparition (Weinzeirl, 1998). Les huiles ont été utilisées très tôt dans la lutte contre les insectes sous forme d'émulsions. Ils sont considérés comme atoxiques pour les mammifères, lors d'un usage normal. Aujourd'hui, les huiles sont très utilisées aux États-Unis pour la protection des vergers dont certains insectes ravageurs (*Dysaphis plantaginea* et *Panonychus ulmi*) sont devenus résistants à diverses familles d'insecticides (Weinzeirl, 1998). La Seconde Guerre mondiale reléqua en arrière plan les produits phytosanitaires d'origine végétale et les pesticides chimiques de synthèse firent leur apparition. Les problèmes de contamination de l'environnement, de résistance des populations de ravageurs et des effets nocifs sur les organismes non visés ont contribué au renouveau d'intérêt pour les molécules présentes dans les végétaux et les agents de contrôle des insectes.

Selon Hall et Menn (1999) le marché mondial des pesticides était évalué en 1995 à environ 29 milliards \$ USD dont 388 millions \$ pour les biopesticides. Toutefois, le taux

de croissance du marché prévu pour les biopesticides serait de 10-15% contre 2% pour les pesticides de synthèse, même si les pesticides chimiques de synthèse dominent actuellement largement les marchés mondiaux (89% des matières actives) (Powell et Justrum, 1993; Riba et Silvy, 1993) [28].

I.6. Capnodes (*capnodis tenebrionises* L)

Le Capnode est un coléoptère de grande taille inféodé aux rosacées fruitières à noyau: pêcher, abricotier, prunier, amandier et cerisier et très exceptionnellement aux arbres fruitiers à pépins (cognassier, pommier et poirier).

I.6.1 DESCRIPTION DE L'INSECTE

L'ADULTE : la femelle a une fécondité moyenne de 300 oeufs, mesure 15 à 25 mm de long, corps gris-noir, très sclérotinisé, avec une légère pruine blanche ; les élytres sont larges, uniformément noires, très coriaces, se rétrécissant vers l'arrière. La tête est large, enfoncée dans le thorax, laissant percevoir des yeux de couleur brune, les pattes sont trapues et relativement courtes.

LES OEUFS : mesurent de 1,5x1 mm, blancs, ovoïdes ; déposés à la base du tronc ou dans le sol. Le développement embryonnaire dure 10 à 20 jours, selon la température.

LES LARVES : ont un développement lent : 10 à 12 mois s'écoulent entre l'éclosion et la nymphose. Elles mesurent 60 à 70 mm de long, blanches, avec des mandibules fortes et noires. Le prothorax est beaucoup plus large que les segments suivants aplatis et bien visibles (larve à tête de marteau).



Figure I.7. Œuf et larve du capnode

LA NYMPHOSE : arrivée au terme de sa croissance, la larve se nymphose et passe par deux stades distincts, celui de la pré-nymphose qui dure en moyenne 13 jours, puis de la nymphose qui est de 20 à 25 jours.

I.6. 2 Cycle de developpement

Le capnode hiverne à l'état adulte, abrité sous différents abris naturels (fissures du sol, feuilles mortes, herbe sèche,...). Pendant tout l'hiver il reste inactif dans nos régions. La sortie des adultes commence au début du mois d'avril et augmente chaque jour davantage au fur et à mesure que la saison avance. C'est seulement à partir de 25°C et durant les heures chaudes et ensoleillées que l'activité de l'insecte est à son maximum. Les femelles pondent leurs œufs en été. La majorité des œufs sont pondus dans le sol, autour de l'arbre, en surface ou à une profondeur, n'excédant pas 7 cm. La larve passe par 4 stades bien distincts avant la nymphose. A partir du 4^{ème} stade, la croissance de la larve est très lente et sa voracité est très intense [28].

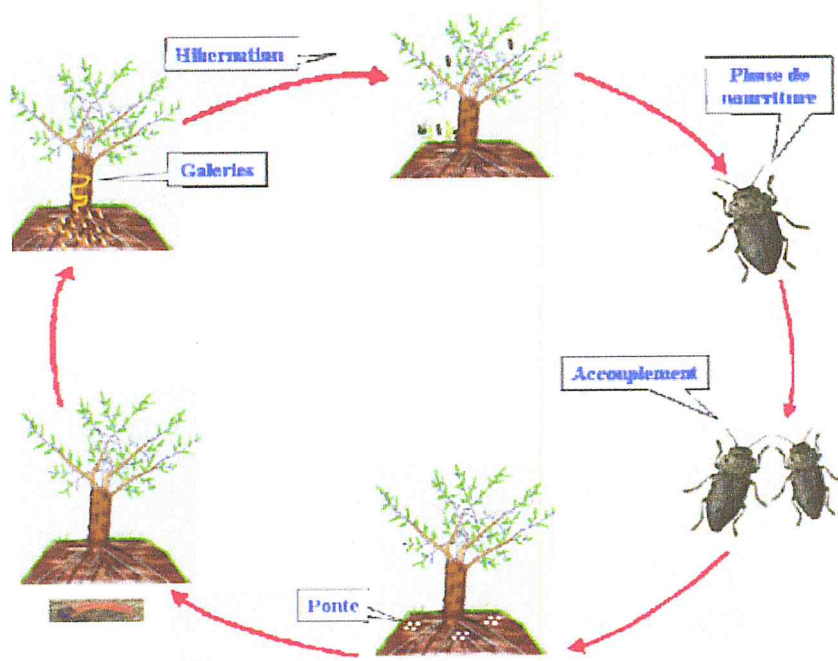


Figure I.8. Cycle de développement du capnode

Le cycle évolutif du capnode dépend étroitement des facteurs biotiques et abiotiques. Selon Rivnay in Gindin et al. (2009), le développement larvaire prend 6 à 18 mois selon la région. Ainsi le développement immature dure 13 mois en Espagne (Garrido, 1984 in Martinez De Altube et al. 2007). La durée de l'éclosion à la nymphose dure environ 60 jours à une température de 33° C et 100 jours environ à une température de 27°C. La durée du cycle évolutif prend deux années dans les zones

à climats frais (Martin, 1951). En fait, dans la plupart des cas, le cycle du capnode est bisannuel (Coutin, 2001 ; Martinez De Altube et al. 2007). Elle s'échelonne entre 11 et 23 mois [29].

I.6 .3 Taxonomie de *Capnodis tenebrionis* L

Selon (CHRISTION, 1951) le capnode des arbres fruitiers à noyaux appelé aussi bupreste noir appartient à la classification suivante :

Embranchement : *Arthropodes*

Sous embranchement : *Antennates*

Classe : *Insectes*

Sous classe : *Ptérygotes*

Section : *Néoptères*

Super ordre : *Coléopteroides*

Ordre : *Coléoptères*

Sous ordre : *Polyphaga*

Super famille : *Daxiloïdea*

Famille : *Buprestidae*

Tribu : *Psilopterini*

Genre : *Capnodis*

Espèce : *Capnodis tenebrionis*

➤ *Nom commun : Capnode*

I. 6.4 Distribution géographique du *Capnode*

A : Dans le monde

Cet insecte communément appelé capnode est presque répandu dans tout le bassin méditerranéen, de l'Espagne à la Palestine (Théry, 1928). C'est une espèce à affinité méditerranéenne bien que sa présence ait été signalée à plusieurs reprises en Europe

continentale. Elle se raréfie considérablement au fur et à mesure qu'elle remonte la zone méditerranéenne vers le nord, en même temps sa nocivité devient pratiquement nulle (Balachowsky et Mesnil (1935). La présence du capnode a été confirmée en Russie, au sud de l'Ukraine, au Caucase, au Kazakhstan et au Turkménistan (David'Yan, 2009). En résumé, l'aire de répartition du capnode s'étend sur plusieurs continents. Mais dans la région de la méditerranée, le capnode devient de plus en plus répandu à cause de ses dégâts considérables sur les vergers des arbres fruitiers à noyaux en particulier les espèces de Pruniers, y compris les vergers biologiques (Garrido, 1984 ; Martin et al. 1998 ; Ben yehuda et al. 2000).

B : En Algérie

L'introduction de ce bupreste en Algérie date de l'époque de la réforme agraire (1974 à 1976) où de nouvelles plantations de cerisier ont été créées des plants importés d'Europe. Puis sa distribution s'est étendue à tout le territoire, notamment en Mitidja, Médéa, Tizi-Ouzou, Miliana, Constantine, Guelma (kamezli com pers, 2008).

I. 6. 5 Dégâts et Plantes hôtes

Les arbres infestés par *Capnodis tenebrionis* L, subissent deux formes de dégâts suivant le stade du ravageur. Les dégâts commis par les adultes sont moins considérables que ceux des larves. Les dommages causés par les adultes ont lieu sur les pétioles, les feuilles, les bourgeons et sur la surface des pousses tendres ou à peine lignifiées. Capable de voler, son aire d'activité peut donc s'étendre rapidement et parfois les jeunes rameaux qui peuvent alors se dessécher ou bien se casser sous l'effet du vent ou du poids des fruits. Par contre les ravages commis par les larves se traduisent par le forage des galeries sinueuses à l'intérieur du bois (racines, tronc, collet) qui se traduit par le dépérissement rapide de l'arbre.

Après une enquête réalisée par l'Institut National de la Protection des Végétaux (INPV), au niveau de la wilaya de Médéa, il ressort que le capnode est présent sur toutes les espèces fruitières à noyaux et plus particulièrement sur le cerisier qui constitue sa plante hôte préférentiel et où les dégâts ont dépassé 75% sur une période de 3 à 4 ans. Les espèces fruitières préférentielles sont en ordre comme suit : Cerisier, Abricotier, Prunier, Pêcher et Amandier (Kermezli com. pers, 2009).

Partie 1 : Matériels et Méthodes

II.1. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié les extraits de l'espèce *Sapindus Mukorossi* à savoir les procédés d'extraction et la caractérisation des molécules existantes et son application comme bioinsecticide. Il est reparti en trois étapes :

- Extraction des substances actives de l'espace *Sapindus Mukorossi* des différentes parties de la plante (fruits, tiges et feuilles) utilisant des méthodes de macération avec des solvants.
- Caractérisation des extraits par des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques.
- Application comme bioinsecticides pour lutter contre une espèce des ravageurs des arbres fruitiers (les capnodes).

L'extraction et la caractérisation des substances actives de l'espèce *Sapindus Mukorossi* ont été réalisées au laboratoire de chimie des substances naturelles (département de Chimie de l'Université Saad Dahlab de Blida), Les tests d'activité bioinsecticides ont été réalisés à la Station Régionale de la Protection des Végétaux (SRPV) de Boufarik.

II. 1. 2 Date et Lieu de récolte de l'espèce *Sapindus Mukorossi*

Les fruits et les tiges du *Sapindus Mukorossi* utilisés au cours de notre présente étude ont été récoltés en décembre 2011 et les feuilles en mai 2012 dans la région de Bou-Ismaïl dans un village appelé Haouche Essaboun. Elle est située sur le littoral, à 45 km à l'ouest d'Alger, son climat doux et tempéré durant l'été et l'hiver.

II. 1 .3 Extraction des substances actives

II .1.3.1 Préparation de la matière végétale

Les fruits ont été lavés et séchés à l'abri de la lumière pendant 4 semaines, puis les péricarpes réduits en poudre par une série de broyage à l'aide d'un mixeur.

Les feuilles sont lavées utilisés humide et les tiges sont lavées et séchées à l'abri de la lumière

La figure ci-après représente les différents états des fruits



Fruits récoltés

péricarpes séchés

péricarpes en poudre

Figure II.1.1 Différents états de la matière végétale

II. 1 .3 . 2 Préparation des Extraits

A/ Extraits des fruits par macération à froid

Mode opératoire

On introduit 10g de la poudre des péricarpes des fruits dans un flacon puis on ajoute 100 ml d'eau distillée, on laisse le mélange sous agitation continue pendant 3 heures à température ambiante, puis on le laisse macérer à température ambiante pendant 72 heures. Après filtration, évaporation du solvant et séchage dans l'étuve à 40°C, on obtient l'extrait brut.

B / Extraits des fruits par l'éthanol

Mode opératoire

On introduit 10g de la poudre des péricarpes des fruits dans un flacon puis on ajoute 100 ml d'éthanol, on laisse le mélange sous agitation continue pendant 3 heures à température ambiante, puis on laisse macérer à température ambiante pendant 72 heures. Après filtration, évaporation du solvant et séchage dans l'étuve à 40°C, on obtient l'extrait brut.

C / Extraction de la poudre des péricarpes de fruit par soxhlet

Mode opératoire

On introduit 10g de la poudre des péricarpes de fruit dans une cartouche déposée à l'intérieur du soxhlet et 300 ml d'éthanol sont déposés dans le ballon, l'éthanol est chauffé à reflux, on réalise 3 siphonages.

On évapore ensuite la majorité du solvant à l'aide du rotavapor, et on procède au séchage dans une étuve à 40°C.

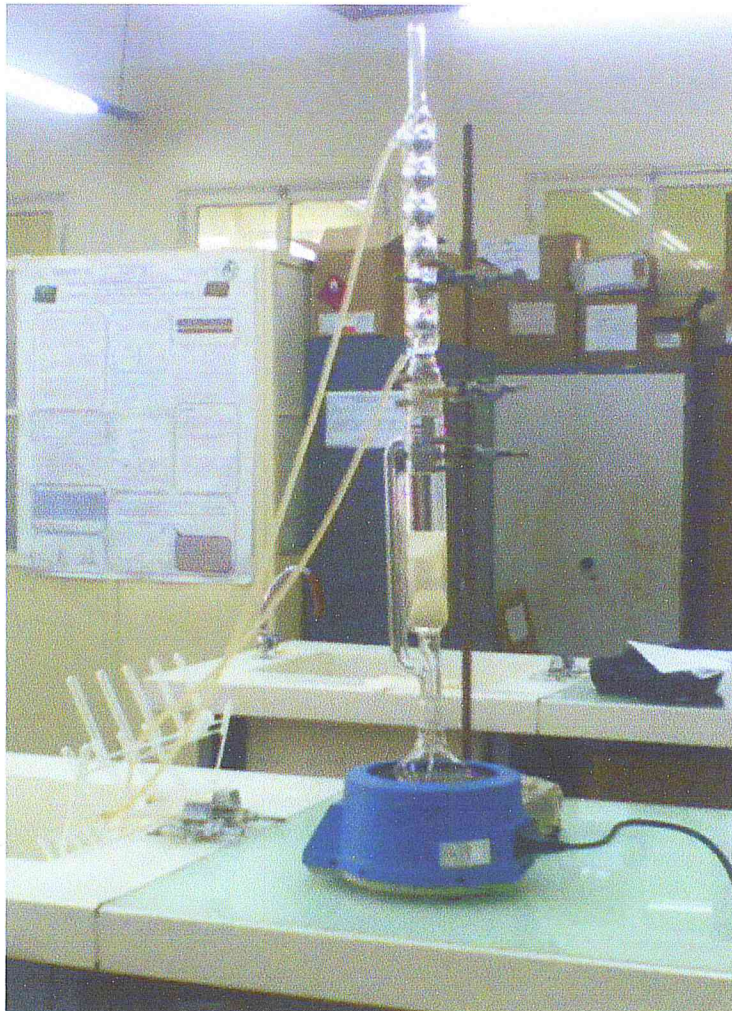


Figure II. 1.2 Le montage de soxhlet

II . 1. 3.3 Extraction de la saponine pure

L'extrait est très complexe et contient plusieurs familles de composés chimiques, c'est pour cette raison qu'on procède par la suite à l'extraction de la saponine pure de l'extrait brut obtenu dans la première étape par macération à l'aide des solvants..

- l'extrait brut obtenu est dissous dans 50 ml d'eau distillée et mis dans une ampoule à décanter.
- On lui ajoute 50 ml de diéthyl-éther, et on agite fortement.
- On laisse décanter, après séparation des phases, on récupère la phase aqueuse.
- Après avoir ajouter une autre fois 50 ml de diéthyl-éther, on récupère à nouveau la phase aqueuse.
- Une solution saturée de n- butanol – eau, avec un volume (100-100) ml est préparée.
- On lave la phase aqueuse avec 50 ml de la solution n-butanol- eau quatre fois successives, on garde à chaque fois la phase alcoolique du butanol.
- La phase butanol est lavée avec 30 ml d'eau distillée.
- On garde la phase butanol qu'on évapore dans un rota vapeur à 55 °C.
- On obtient ainsi la saponine pure qui est séchée à l'étuve pendant 48h à 40 °C, ensuite elle est récupérée sous forme de poudre.

Les différentes étapes d'extraction sont schématisées dans l'organigramme ci-après :

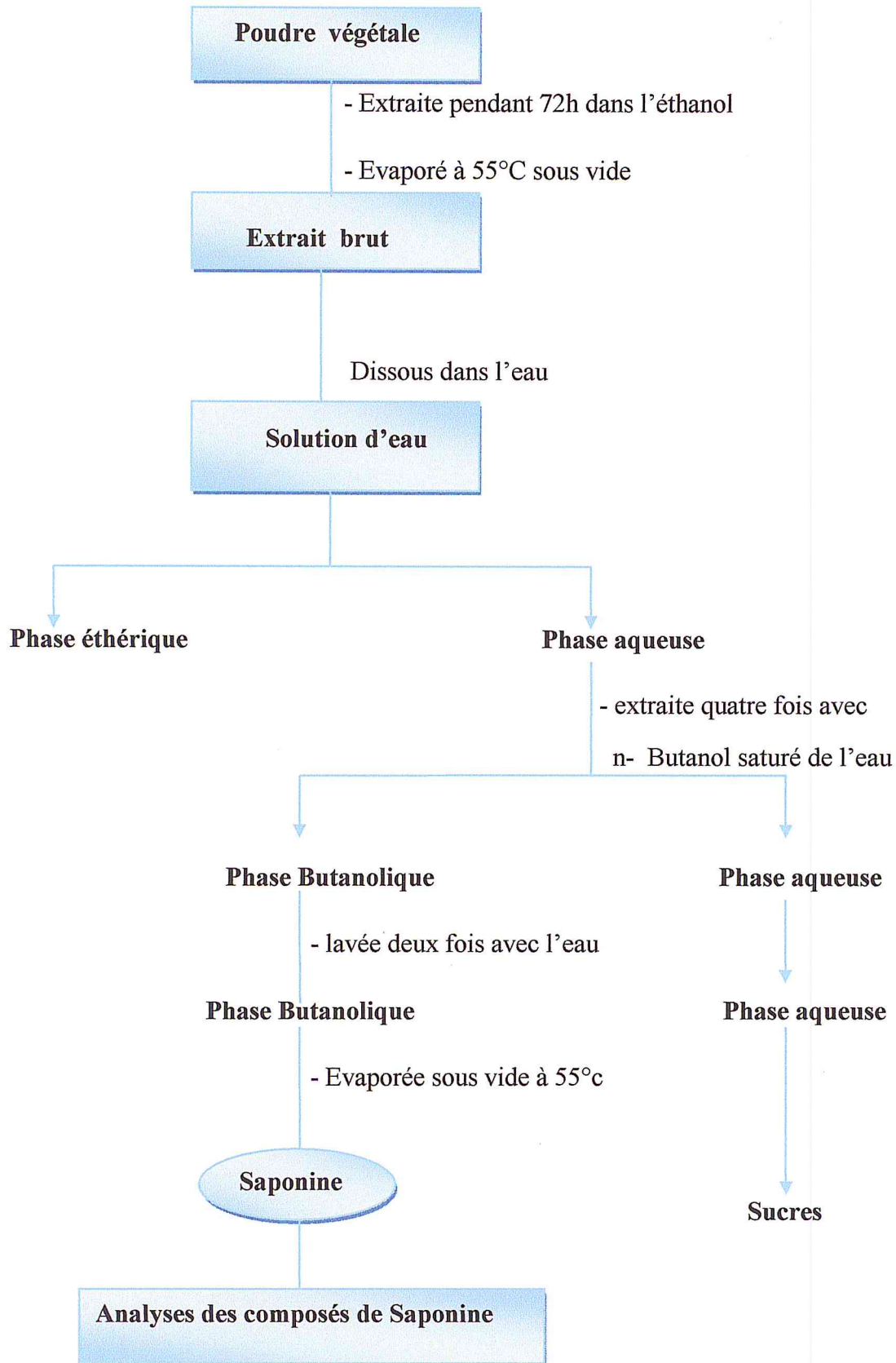


Figure II.1.3: procédure de l'extraction et la séparation des Saponines à partir de la poudre végétale

II.1.3.4 Extraits des feuilles et des tiges

A / Extraction de la matière bioactive des feuilles et tiges par macération

On introduit 10g des feuilles ; tiges dans un flacon puis on ajoute 100 ml d'eau distillée, on porte le mélange sous agitation continue pendant 3 heures à température ambiante, puis laissé macérer à température ambiante pendant 72 heures. Après filtration, évaporation du solvant et séchage dans l'étuve à 40°C, on obtient l'extrait brut.

b/Extraction de la matière bioactives des feuilles et tiges par l'éthanol

Le même mode opératoire a été suivi en utilisant l'éthanol comme solvant d'extraction.

II.1 .3.5 Rendement des extraits

Le rendement d'extrait est estimé par le rapport des masses d'extrait et de la matière végétale utilisée, Il est exprimé en pour cent (%) et calculé par la formule suivante :

$$\eta (\%) = \frac{M_E}{M_{MV}} \times 100$$

η (%): Rendement d'extrait (%)

M_E : masse d'extrait (g)

M_{MV} : masse de la matière végétale utilisée (g)

II.1. 4 Caractérisations des familles de constituants chimiques

Afin de déterminer la quantité en alcaloïdes, les carbohydrates, glycosides, produits phénoliques et tannins contenu dans les extraits bruts, on a procédé aux étapes suivantes :

- **Les alcaloïdes** mélanger une petite quantité d'extrais aqueux ou alcoolique séparément avec quelques gouttes d' HCl dilué puis on filtre. Le filtrat est testé par plusieurs réactifs des alcaloïdes. Le réactif de Mayer (précipité crème), le réactif de

Dragendorff (précipité marron-orange), le réactif de Hager (précipité jaune), le réactif de Wagener (précipité marron-rougeâtre).

Les carbohydrates : Dissoudre une quantité (200mg) de l'extrait aqueux et alcoolique séparément dans 5mL d'eau distillée puis filtrer, le filtrat est testé avec le réactif de Millon.

- **Test de Millon:** A 2 à 3 ml d'extrait aqueux, Ajouter quelques gouttes d'alpha-naphtol en solution alcoolique, mélanger, Ajouter H_2SO_4 concentré sur les côtés du tube. Un anneau violet se forme à la jonction des deux liquides.
- **Test de Fehling:** Mélanger 1 ml de Fehling A et 1 ml de Fehling B, faire bouillir pendant 1 minute. Ajouter un volume égal de solution d'essai. Faites bouillir dans un bain-marie pour 5-10 minutes. Une précipitation d'abord jaune, brique, puis rouge sera observée.
- **Les glycosides:** Hydrolyser une petite portion de l'extrait avec l'acide chlorhydrique pour quelques heures dans un bain marie, faire les tests de Liebermann- Burchard's, Legal et de Borntrager sur l'hydrolysate.
- **Test de Liebermann- Burchard:** mélanger 2 mL d'extrait avec 2mL de chloroforme, ajouter 2ml d'anhydride acétique et 2 gouttes de H_2SO_4 sur les côtés du tube à essai. Une couleur d'abord rouge, bleue puis verte apparaît.
- **Test de Legal:** ajouter à l'extrait aqueux ou alcoolique, 1 ml de pyridine et 1 ml de nitroprussiate de sodium. Une couleur rose ou rouge apparaît.
- **Test de Borntrager:** Pour 3ml d'extrait aqueux, ajouter H_2SO_4 dilué. Faire bouillir et filtrer. ajouter un volume égal de benzène ou le chloroforme. Agitez bien. Séparez le solvant organique, ajouté de l'ammoniaque. La couche ammoniacale devient rose ou rouge.
- **Les composés phénoliques et les tanins:** à 2ml de l'extrait aqueux ou alcoolique, ajouter quelques gouttes de réactifs suivants :
 - a) solution de $FeCl_3$ à 5%: couleur bleue-noire foncée.
 - e) solution d'acide Acétique: solution de couleur rouge.
 - f) dichromate de Potassium: ppt rouge
 - g) solution dilué d'iode: couleur rouge transitoire.

Les saponines

- Test de mousse [31]

Les saponosides sont caractérisés par un indice de mousse (Bruneton, 1999). Leur détection est réalisée en ajoutant un peu d'eau à 2 ml de l'extrait aqueux, après l'agitation, le mélange est abandonné pendant 20 minutes et la teneur en saponosides est évaluée:

Pas de mousse = test négatif

Mousse moins de 1cm = test faiblement positif

Mousse de 1-2cm = test positif

Mousse plus de 2cm = test très positif

II.1.5 Les méthodes de caractérisation de l'extrait du fruit en tant que biosurfactant

II.1.5.1 L'étude de la stabilité de la mousse

La présence des saponines est déterminée qualitativement par le calcul de l'indice de mousse. Deux grammes de matière végétale sèche à tester broyée est utilisée pour préparer une décoction avec 100 ml d'eau. On porte à l'ébullition pendant 30min, après refroidissement et filtration, on réajuste le volume à 100ml à partir de cette solution mère, on remplit 10 tubes (1,3 cm de diamètre interne) avec 1, 2,3... 10 ml, le volume final étant réajusté à 10ml avec l'eau distillée. Chacun de ces tubes est agité énergiquement pendant 15 secondes. Après un repos de 15 min en position verticale, on relève la hauteur de la mousse persistante en cm, si elle est proche de 1 cm dans me Xe tube, (me Xe :le numéro de tube).

alors l'indice de mousse est calculé par la formule suivante : [32]

$$I = \frac{h \times 5}{0.0X}$$

I : indices de mousse.

h : hauteur de mousse (en cm) dans le Xe tube

x : le volume de la solution mère dans le Xe tube

La présence des saponines dans la plante est confirmée avec un indice supérieur à 100.

II .1.5. 2 La Méthode de Ross-Miles

Différentes méthodes existent pour déterminer la quantité de mousse formée par un tensioactif, ainsi que la stabilité de la mousse obtenue. Parmi elles, on peut noter la méthode Ross-Miles qui est une méthode de mesure classique : elle consiste à faire tomber 200 ml de solution de tensioactifs contenue dans une ampoule sur 50 ml de cette même solution contenue dans une éprouvette cylindrique maintenue à une certaine température (souvent 60°C), d'une hauteur de 90 cm (de l'embout de l'ampoule au fond de l'éprouvette). Le diamètre de l'embout de l'ampoule est de 2,9 mm. La hauteur de mousse est ensuite relevée dans l'éprouvette, après un temps précis (figure IV.), cette dernière augmente avec la concentration de la solution en tensioactifs, celle-ci devant être inférieure ou égale à la CMC. Le volume de mousse est d'autant plus important que la tension de surface est petite [33].

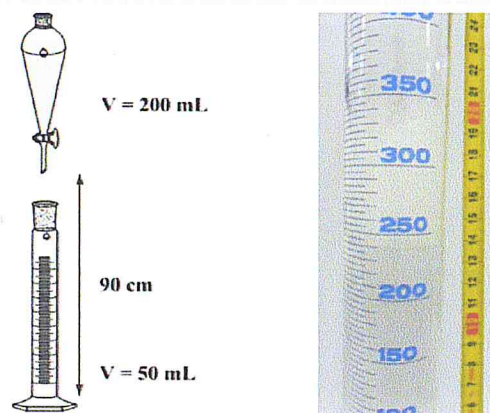
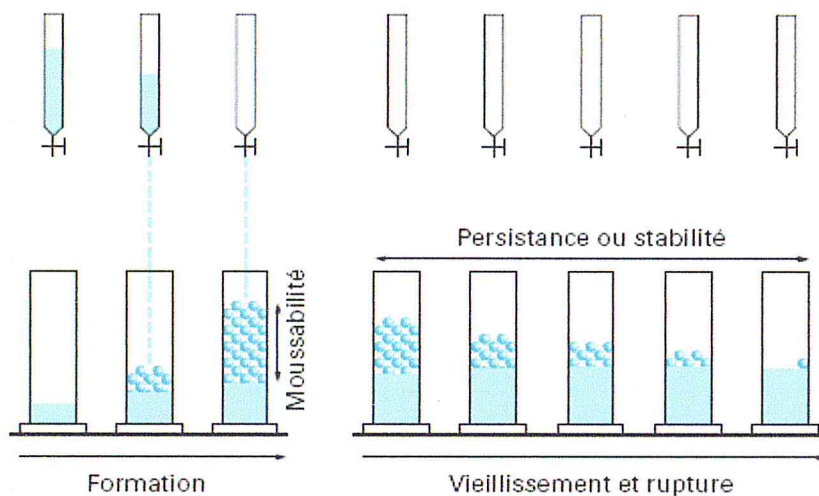


Figure II.1.4. Montage de Ross-Miles

II.1.6 Les méthodes d'analyses spectroscopiques :

A/ Analyse par Infrarouge (IR) : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet grâce à la détection des vibrations caractérisant les différentes liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse de celles-ci dans une molécule.

Si la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera la baisse de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine de l'IR entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie et particulièrement de la symétrie moléculaire. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie de groupe et ainsi, la position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

IV.7 Application en tant que biopesticide : mesure de l'activité bioinsecticide des saponines de *Sapindus Mukorossi* par les capnodes (*Capnodis tenebrionises L*)

L'étude a porté sur les capnodes adultes



Figure II .1 .5. Adulte de Capnode

Le capnodage (le récolte et la destruction des adultes)

Ces insecte on été collecter au verger de pêcher au niveau de Station Régionale de la Protection des Végétaux (SRPV) de Boufarik, et vergers de pêchers et cerisiers au niveau de l'ITAF de Tessala EL Merdja au mois d'août et septembre.

Le protocole expérimental

Le traitement a été fait par pulvérisation des solutions de différent concentration des extraits (d'eau, éthanol, saponines) des fruits.

Dans des boite contenant chacune des feuilles des arbres de pêchers ou des cerisiers en déposé dans chaque boite 5 insectes après subit le traitement, chaque dose répété deux fois.

les témoins au nombre de 5 insectes et dans des les mêmes conditions, n'ont pas subi le traitement

Les essais ont été conduits dans des conditions de température entre 25 – 30 ° C



Figure II .1 .5. Adultes de Capnode



Figure II. 2.1 Extrait aqueux des fruits



Figure II.2.2 Extrait étheré des feuilles



Figure II.2.3 Extrait étheré des tiges

Les résultats ont montré que selon la matière première (fruit, tige ou feuille), les produits extraits présentent des aspects et couleurs différentes

II.2. 2Rendements d'extraction

Les rendements d'extraction ont été déterminés pour les différents extraits, les résultats sont rassemblés sur le tableau suivant :

Tableau II. 2.3. Rendements d'extractions des fruits

| Extractions | Aqueuse à froid des fruits | Des fruits par l'éthanol | Des fruits par Soxlhet |
|---------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Rendement (%) | 67 ,3 | 89 | 63,73 |

L'éthanol s'est avéré un solvant de choix pour l'extraction des matières bioactives des fruits avec un rendement de 89%

Tableau II.2 4. Rendements d'extractions des feuilles et des tiges

| Extractions | des feuilles Par l'éthanol | des tiges Par l'éthanol |
|---------------|----------------------------|-------------------------|
| Rendement (%) | 0,763 | 0,042 |

On remarque d'après ces valeurs que les fruits sont très riches en extraits comparativement aux feuilles et tiges et donc par la suite de notre travail, il est plus rentable de valoriser les fruits seulement et non les autres parties de la plante que nous avons étudié.

II. 2 .3 Purification des saponines

Calcul du rendement de l'extrait végétal et des saponines extraites

- Masse de matière végétale brute utilisé = 10g
- Masse de l'extrait brut= 8,75g
- Masse de la saponine = 1 ,58g

Le rendement de saponines extraite par rapport à l'extrait végétal = 18,056%

Le rendement de saponines par rapport a la matière végétale = 15,8%

Le rendement est de 15,8 % de saponine par rapport à la matière végétale initiale avec l'extraction par l'éthanol.

Le fruit est très riche en saponines avec un pourcentage de 15,8%, cette valeur est conforme avec celle trouvée dans la littérature.

Le produit que nous avons récupéré est de couleur jaune, d'un aspect très visqueux avant séchage et sans odeur, la figure ci-après illustre l'aspect du produit après séchage.



Figure II. 2.4. Aspect des saponines extraites

II. 2.4. Les résultats des tests de détection des constituants chimiques

Tableau II. 2.5 : résultats de criblage chimique

| Test | Extrait aqueuse du fruit | Extrait des fruits par l'éthanol | Extrait aqueuse des feuilles | Extrait aqueuse des tiges |
|---------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| <i>Alcaloïdes</i> | | | | |
| Test de Dragendorff | - | - | - | + |
| Test de Mayer | - | - | - | + |
| Test de Hager | - | - | - | + |
| Test de Wagner | - | - | - | + |
| <i>Carbohydrates</i> | | | | |
| Test de Fehling | ++ | + | + | + |
| <i>Glycosides</i> | | | | |
| Test de Liebermann-Burchard | + | + | + | + |
| <i>Tannin et Composés phenoliques</i> | | | | |
| Solution FeCl ₃ 5% | + | + | ++ | + |
| Solution diluée d'Iode | + | + | ++ | + |

Test de mousse

Les saponines pures = 3,6 cm

L'extrait d'eau = 2,2 cm

L'extrait des feuilles = 0,8 cm

L'extrait des tiges = 1,1 cm

II. 2 .5 Calcul de l'indice de mousse

Les résultats de l'indice de mousse sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II. 2 .6: Résultats obtenus pour le test de mousse des saponosides.

| Tube | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
| h (cm) | 5,7 | 6,4 | 6,4 | 6 | 7,6 | 7,8 | 7,7 | 7,4 | 8 | 8,1 |
| I | 2850 | 1600 | 1066 | 750 | 760 | 500 | 550 | 462.5 | 500 | 405 |

La présence des saponines est bien confirmée selon l'indice de mousse qui est toujours supérieur à 100 pour le fruit du *Sapinudus Mukorossi* comme indiqué sur la figure ci-après :

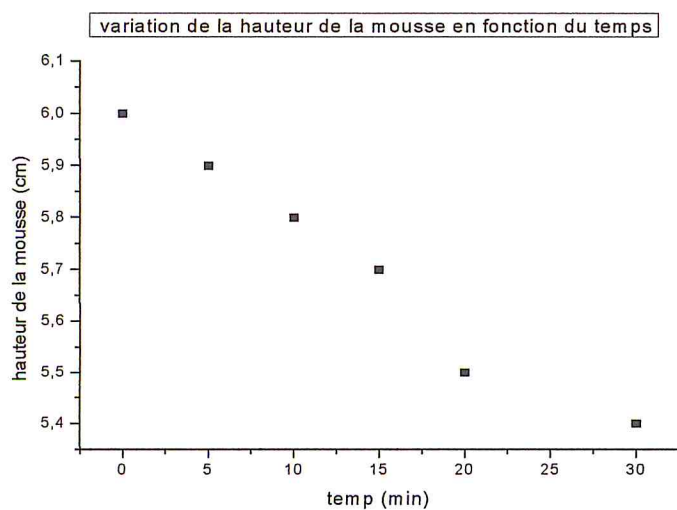


Figure II. 2. 5. Courbe de variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps.

R5 = 98% qui est le rapport de la hauteur de la mousse après 5 min à celle à 0 min représente une bonne stabilité de la mousse.

II.2.6 Les résultats de la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure ci-après illustre le spectre IRTF de l'extrait éthanolique du fruit de *Sapindus Mukorossi* préparé directement dans un mélange de solvant le $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (80/20 : V/V). La gamme étudiée s'étale de 4000 à 800 cm^{-1} .

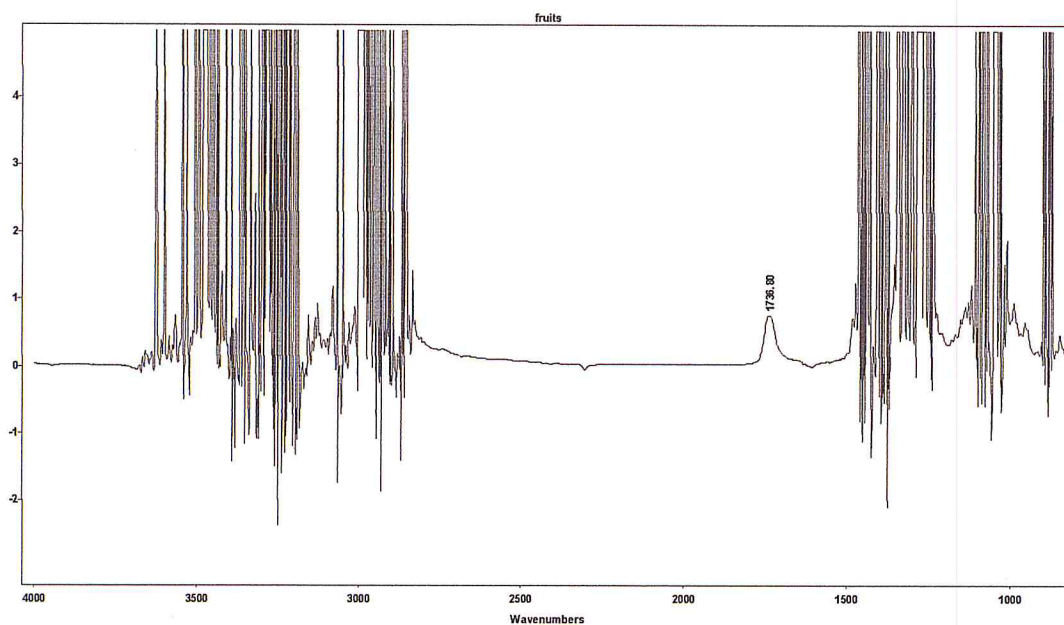


Figure II. 2. 6. Spectre IR de l'extrait éthanolique des fruits

D'après cette figure qui montre plusieurs pics justifiant la présence de groupements fonctionnels, notre composé est bien complexe ; le pic situé vers 1738 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ d'aldéhyde saturée.

II.2.7. Les résultats d'application des extraits du *Sapindus Mukorossi* en tant que biopesticide

Les résultats obtenus vont être présentés sous forme de tableaux, chaque tableau regroupe le nombre de capnodes avant et après traitement et le taux de mortalité.

Ce dernier est calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux de mortalité} = (\text{population initiale} - \text{population restants}) / \text{population initiale}$$

La figure ci-après illustre l'état des capnodes avant et après traitements



Figure II. 2.7 .Avant Traitement



Figure II. 2. 8. Apres Traitement

II. 2 .7.1 Traitement avec les saponines pures

Tableau II. 2. 7 Les résultats de traitement de saponines de concentration de 3%

| | 1 ^{ere} essai | | | 2 ^{eme} essai | | |
|--------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | Avant Traitement | Apres Traitement | Taux de Mortalité | Avant Traitement | Apres Traitement | Taux de Mortalité |
| Apres 24H | 5 | 0 | 100% | 5 | 0 | 100% |
| Apres 48H | | 0 | 100% | | 0 | 100% |

Tableau II. 2. 8 Les résultats de traitement de saponines de concentration de 2%

| 1 ^{ere} essai | | | 2 ^{eme} essai | | | |
|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | Avant Traitement | Apres Traitement | Taux de Mortalité | Avant Traitement | Apres Traitement | Taux de Mortalité |
| Apres 24H | 5 | 0 | 100% | 5 | 0 | 100% |
| Apres 48H | | 0 | 100% | | 0 | 100% |

Tableau II .2 .9 Les résultats de traitement de saponines de concentration de 1%

| 1 ^{ere} essai | | | 2 ^{eme} essai | | | |
|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | Avant Traitement | Apres Traitement | Taux de Mortalité | Avant Traitement | Apres Traitement | Taux de Mortalité |
| Apres 24H | 5 | 1 | 80% | 5 | 1 | 80% |
| Apres 48H | | 0 | 100% | | 0 | 100% |

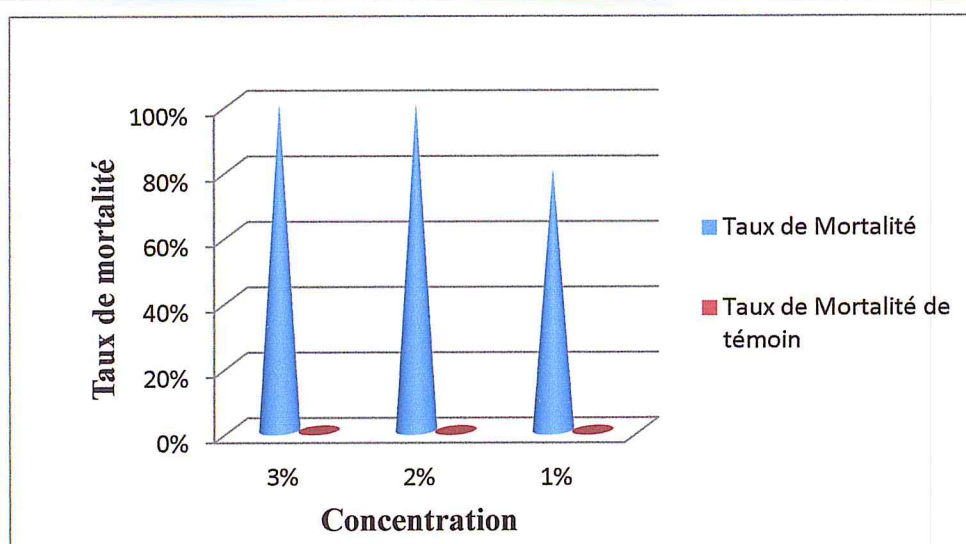


Figure II. 2.9 Le taux de mortalité des capnodes en fonction de la concentration de saponines

II.2.7.2 Les résultats d'application de traitement de l'extrait d'eau

Tableau II.2.10 Les résultats de traitement de l'extrait d'eau de concentration de 3%

| | 1 ^{ere} essai | | | 2 ^{eme} essai | | |
|--------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | Avant Traitement | Après Traitement | Taux de Mortalité | Avant Traitement | Après Traitement | Taux de Mortalité |
| Après 24H | 5 | 0 | 100% | 5 | 0 | 100% |
| Après 48H | | 0 | 100% | | 0 | 100% |

Tableau II.2. 11 Les résultats de traitement de l'extrait d'eau de concentration de 2%

| | 1 ^{ere} essai | | | 2 ^{eme} essai | | |
|--------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | Avant Traitement | Après Traitement | Taux de Mortalité | Avant Traitement | Après Traitement | Taux de Mortalité |
| Après 24H | 5 | 1 | 80% | 5 | 1 | 80% |
| Après 48H | | 1 | 80% | | 1 | 80% |

Tableau II. 2.12 Les résultats de traitement de l'extrait d'eau t de concentration de 1%

| | 1 ^{ere} essai | | | 2 ^{eme} essai | | |
|--------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | Avant Traitement | Après Traitement | Taux de Mortalité | Avant Traitement | Après Traitement | Taux de Mortalité |
| Après 24H | 5 | 2 | 60% | 5 | 2 | 60% |
| Après 48H | | 1 | 80% | | 1 | 80% |

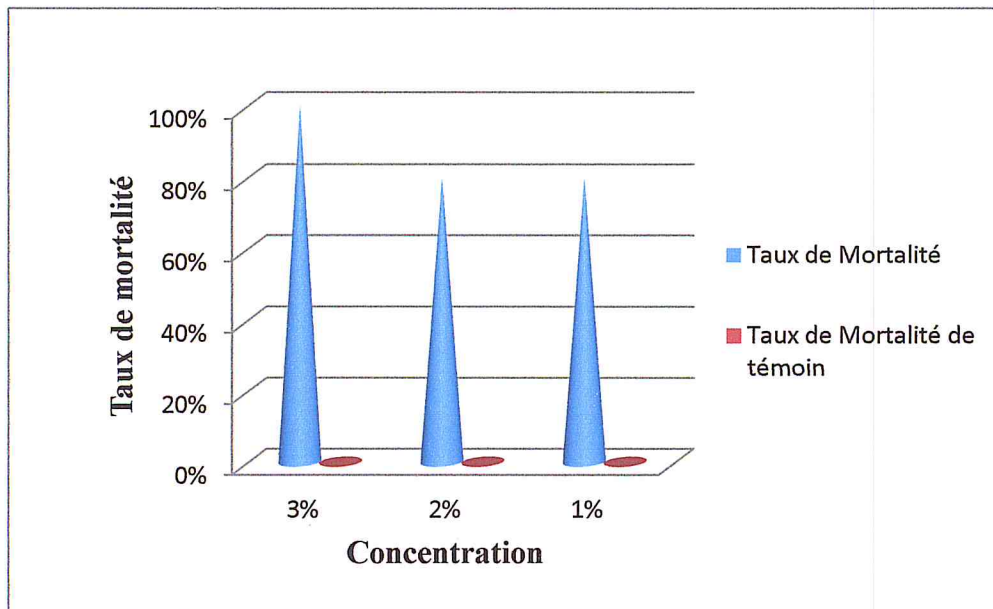


Figure II.2. 11 Le taux de mortalité des capnodes en fonction de la concentration d'extrait de l'éthanol

D'après les résultats trouvés, les saponines pures manifestent un effet inhibiteur à de faibles concentrations comparativement aux autres extraits,

En effet après 2 jours, toutes les capnodes ont été tués et c'est un résultat très intéressant si on arrive à éliminer ce ravageur avant qu'il ne fasse les grands dégâts sur les arbres fruitiers et on sera dans l'obligation de les abattre (ANNEXE 3).

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'objectif principal de cette présente étude était la valorisation d'une espèce végétale très disponible dans notre pays à savoir le Sapindus Mukorossi dans le domaine phytosanitaire en tant que biopesticide.

Les extractions par macérations à froid dans l'eau et l'éthanol ainsi que par soxhlet a permis d'aboutir à la conclusion que les fruits de cet arbre qui sont riches en matières actives (de l'ordre de 89% comparativement aux feuilles et aux tiges (moins de 1%), ce qui nous justifiera dans la suite des travaux le choix des fruits et non des autres parties de la plante

La quantification des différentes familles des produits chimiques, il a été montré la complexité de notre extrait et donc envisager d'autres applications

Par quelques méthodes physico-chimiques disponibles, nous avons pu mettre en évidence la richesse des extraits de fruits en saponines (15.8%) par des tests de mousse qui ont donné des indices de mousse supérieurs à 100 dans tous les cas.

Par spectroscopie infrarouge, on a pu mettre en évidence les groupes fonctionnels caractéristiques des saponines,

Dans l'application des extraits en tant que biopesticide, une efficacité remarquable a été notée. C'est ainsi qu'au bout de 24h et à une teneur de 3%, les saponines ont pu détruire tous les insectes avec un taux de mortalité de 100%

L'utilisation de ce produit permettra aux agriculteurs de :

- S'en passer des pesticides importés qui coûtent très chers et qui s'avèrent très nocifs pour leur santé notamment les organochlorés et les carbamates ; produits très utilisés dans notre pays*

- *D'améliorer la qualité de leurs cultures et arbres en sachant que d'après des travaux que nous réaliserons en cours que les extraits du sapindus sont très fertilisants*
- *De valoriser une espèce végétale dont les fruits sont actuellement rejetés*

Enfin ce travail est très loin d'être achevé et il ouvre des perspectives pour une continuité selon plusieurs volets :

- *En termes d'extraction, on suggère d'améliorer le rendement et la qualité des extraits en utilisant des techniques modernes telles que le chauffage microonde ou les ultrasons et éviter de manipuler avec des quantités élevées de solvants.*
- *En termes de caractérisations, utiliser des techniques plus sophistiquées pour l'identification des groupements de ce mélange complexe à savoir l'HPLC, RMN SM/CPG qui nous permet d'établir une fiche d'identité judicieuse de cette espèce végétale.*
- *En termes d'applications, le champ est très vaste et des travaux intensifs sont en cours, on cite à titre d'exemples*
 - *En tant que biopesticides contre les pucerons des agrumes*
 - *En tant que mollucicide*
 - *L'efficacité fongicide est envisagée*
 - *L'utilisation pour la bioremédiation des sols pollués*
 - *Son effet thérapeutique n'est pas à négliger, son action dans la lutte contre le cancer est en voie d'études.*

Références

Bibliographique

REFERENCES

- [1] La Flore De Mostaganem, "Le *Sapindus Mukorossi*, l'arbre à savon ou noix de lavage", (2010).
- [2] Trabut, L. et Mares, R. "L'Algérie agricole en 1906", bibliothèque nationale de France, (1906).
- [3] Pandey, B.P., "Taxonomy of Angiosperms", Chand and Company Ltd. Ram Nagar, Newdelhi, (2001), 297-299.
- [4] Buerki, S., "Worldwide biogeography and systematics of Sapindaceae: a molecular and taxonomic survey combining large data sets and novel methodological approaches". Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel Switzerland, (2009).
- [5] Pellecure, J., "Les plantes médicinales des régions méditerranéennes", SAEP. Colmar, (1985), 98 p.
- [6] Orwa, C., Multua, A; Kindt, R., Jamnadass, R. and Simons, A., "Agroforestry Database: a tree reference and selection guide", version 4.0, (2009).
- [7] Braham, M.; Sree, A., and Saxena, C., "Effect of pre-sowing treatments on the seed germination of *Sapindus mukorossi* Geartn and *Sapindus trifoliatus*", L. Advenes in Plant sciences, 9(1), (1996), 137-142.
- [8] Starmans, D.A.J. and Nijhuis, H.H., "Extraction of secondary metabolites from plant material", A review, Trends in Food Sciences and Technology, 7, (1996), 191-196.
- [9] Leybros, J. et Fremeaux, P., "Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur (traité Génie des procédés)", J 2780.
- [10] Huang H-C ,Wu M-D ,Liao S-C, Liaw C-C ,Hsu L-CWu Y-C, Ku Y-H "Triterpenoid saponins from the fruits and galls of *sapindus mukorossi* "phytochemistry 69 (2008) 1609-1616.
- [11] Murgun M,Rodrigues-Filho, "Dereplication of glycoside from *sapindus saponaria* using liquid chromatography-Mass spectrometry,journal of Brasil chemistry 17,(2006) ,1281-1290.

- [12] Raghava R, Kommalapati, Kalliat.T,Valsaraj, W.Daviv constant, Dipak Roy
“Aqueous solubility enhancement and desorption of HexachloroBenzene from soil
using a plant based surfactant” 31;(1997) 9, 2161-2170.
- [13] Yin S-W, Chen J-C, Sun S-D, Tang C-H, Yang X-Q , Wen Q-B, Qi J -R
“Physicochemical and structural characterization of protein isolated, globulin and
albumin from soapnut seeds (*sapindus mukorossi* gaertn) , Food chemistry 128
(2011) 420-426.
- [14] Gl-stndag, Z; Mazza, G, “Saponins: Properties, Applications and Processing” ,
redOrbit, (2007).
- [15] Bouchelta, A., Boughdad, A., et Blenzar, A., “Effets biocides des alcaloïdes,
des saponines et des flavonoïdes extraits de *Capsicum frutescens* L. (Solanaceae) sur
Bemisia tabaci (Gennadius) (Homoptera : Aleyrodidae) ”, Biotechnol. Agron. Soc.
Environ. (4), (2005), 259–269
- [16] Yang, C-H., Huang, Y-C, Chen, Y-F and Chang, M-H., “Foam Properties,
Detergent Abilities and Long-term Preservative Efficacy of the Saponins from
Sapindus mukorossi”, Journal of Food and Drug Analysis, Vol. 18, No. 3, (2010),
155-160.
- [17] Nadezhda, A. and al., “Recent Methodology in the Phytochemical Analysis
of Ginseng”, Phytochemical Analysis, Vol 19, Issue 1, (2008), 2-16.
- [18] Feng, S., Qing, H., Peigen, X., Ishtiaq, M and Yiyu, C., “Simultaneous
Quantification of Five Triterpenoid Saponins in *Clematis* L. Spp. by High-
performance Liquid Chromatography with Evaporative Light Scattering
Detection”, Phytochemical Analysis, Vol 19, Issue 1, (2008), 40–45.
- [19] Ki Yong, L. and al., “Quality control of *Pulsatilla koreana* based on the
simultaneous determination of triterpenoidal saponins by HPLC-ELSD and principal
component analysis”, Phytochemical Analysis, Vol 21, Issue 4, (2010), 314–321 .
- [20] Liwei, W., Xiaodong, W., Xiaofan, Y and Bing, Z., “Simultaneous Analysis
of Diosgenin and Sarsasapogenin in *Asparagus officinalis* Byproduct by Thin-layer
Chromatography”, Phytochemical Analysis, Vol 22, Issue 1, (2011), 14–17.

- [21] Sparg S.G ,M. E.Light, and J. Van Staden. “ Biological activities and distribution of plant saponins.” *Journal of Ethnopharmacology* 94 (2004) 219-243.
- [22] Gauthier, C., “Glycosidation de triterpènes pentacycliques de type lupane et évaluation *in vitro* de leur potentiel anticancéreux”, thèse de doctorat, université du Québec, (2006).
- [23] Estrada, A., G. S. Katselis, B. Laarveld, and B. Barl.. “Isolation and evaluation of immunological adjuvant activities of saponins from *Polygala senega* L. *Comp Immunol Microbiol Infect Dis*”23 (2000) 27-43.
- [24] Liu, Z. Q., X. Y. Luo, Y. X. Sun, Y. P. Chen, and Z. C. Wang. Can ginsenosides protect human erythrocytes against free-radical-induced hemolysis *Biochim.Biophys.Acta* 1572, (2002)58- 66.
- [25] Cram,D. G. and Mahmoud,G. S; *Chimie organique*. 2ème edition. Quatheir-villars (1968). pp 918-930.
- [26] Takagi K, Park E-H, Kato H, “ Anti-inflammatory activities of hederagenin and crude saponin isolated from *Sapindus Mukorossi gaertn*” *chem. pharm. bull.* (1980); 28;1183.
- [27] Bertrand, C., “Bio-Pesticides organiques d’origine Naturelle”, Université de Perpignan – Via Domitia.
- [28] Powell, K.A., and A.R. Jutum., “Technical and commercial aspects of biocontrol products”. *Pest. Sci.* 3, (1993), 315 p.
- [29] Dajoz R., 1985 - Précis d’écologie. Ed. Dunod, Paris, 505 p.
- [30] David’Yan G.E., 2009 - Ravageurs *Capnodis tenebrionis* (L.) peach flat headed Root borer. Interactive. Agriculture. Ecological. Atlas. Of Russia and Neighboring Contries.
- [31] Bruneton J ; 1999 , *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. Techniques et Documentation. 3ème Ed.Lavoisier. Paris, 199-388.
- [32] Salager, J-L., Choplin, L., “Mousses - Formation, formulation et propriétés”, *Technique de l’ingénieur*, J2200, (2008).

ANNEXES

ANNEXE 1
FORMULES DEVELOPPES DES STRICTURES
ISOLES DE *Sapindus Mukorossi*

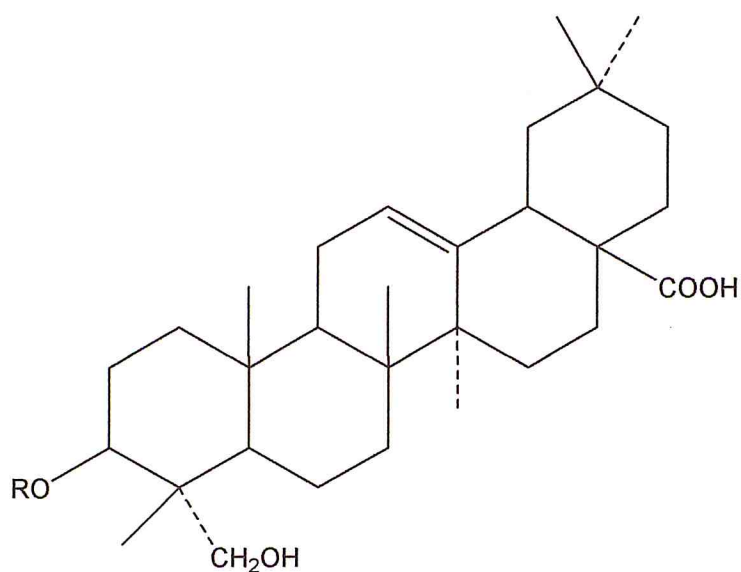
Tableau 1 : Les saponines isolées de *Sapindus Mukorossi*

| Classe chimique | Composés isolés | Réf |
|-----------------------------|---|------|
| saponines triterpenoides | <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (1\rightarrow3)-α-L-rhamnopyranoside. (1)</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (1\rightarrow3)-α-L-rhamnopyranosyl(1\rightarrow2)-β-Xylopyranoside. (2)</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (2\rightarrow1)-α-L-rhamnopyranosyl(3\rightarrow1)-β-D-xylopyranosyle (4\rightarrow1) glucopyranoside.</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (2\rightarrow1)-α-L-rhamnopyranosyl(3\rightarrow1)-β-D-xylopyranosyle(4\rightarrow1) glucopyranosyle [(2\rightarrow1)glucopyranoside](5\rightarrow1) rhamnopyranoside.</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (2\rightarrow1)-α-L-rhamnopyranosyl(3\rightarrow1)-β-D-xylopyranosyle,28 arabinopyranosyle (2\rightarrow1)-α-L-rhamnopyranosyl(3\rightarrow1)xylopyranosyle (4\rightarrow1) glucopyranosyle [(6\rightarrow1) rhamnopyranosyl] (2\rightarrow1) glucopyranoside.</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (1\rightarrow3)-α-L-rhamnopyranosyl(1\rightarrow2)-α-L-arabinopyranoside. (3)</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (1\rightarrow3)-α-L-rhamnopyranosyl(1\rightarrow2)-α-L-arabinofuranosyle. (4)</p> <p>Hederagenine3-O-α-L-arabinopyranosyle (1\rightarrow3)-α-L-rhamnopyranosyl(1\rightarrow2)-β-D-xylopyranosyle-4-acetyl. (5)</p> <p>Hederagenine3-O(3,4-di-O-acetyl-β-D-xylopyranosyle)- (1\rightarrow3)-α-L-</p> | [15] |

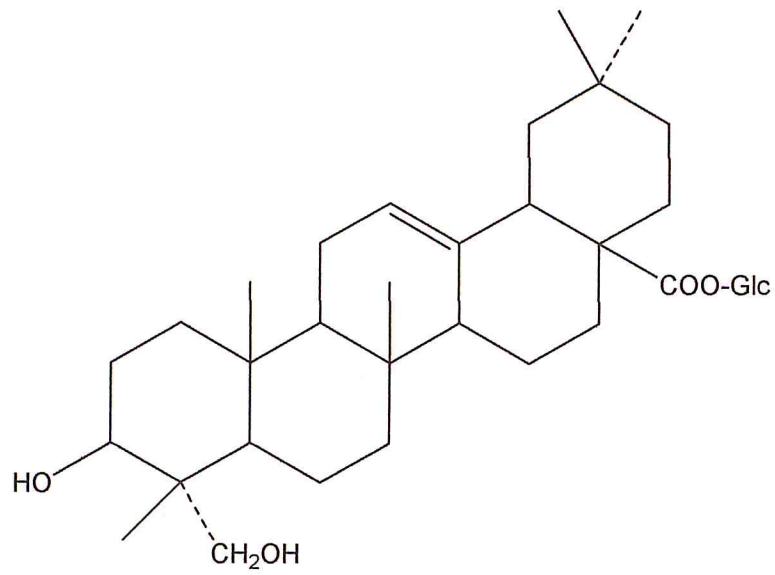
| | | |
|--|---|-------------|
| | <p>rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-arabinopyranoside. (6)</p> <p>Hederagenine, 28-di-O-glycosides. (7)</p> <p>3-O-{α-L-arabinopyranosyl-(1→2) α-L-arabinopyranosyl-(1→3) -)-α-L-rhamnopyranosyl} - hederagenine. (8)</p> <p>3-O-{β-D-xylopyranosyle - (1→2) α-L-arabinopyranosyl-(1→3) -)-α-L-rhamnopyranosyl} - hederagenine. (9)</p> <p>Hederagenine3-O-(2,4-di-acetyl-α-L-arabinopyranoside)-(1→3)-)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-arabinopyranoside (10)</p> <p>Hederagenine3-O-(3,4-di-acetyl-α-L-arabinopyranoside)-(1→3)-)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-arabinopyranoside. (11)</p> <p>Hederagenine3-O-α-L arabinopyranoside. (12)</p> <p>Hederagenine3-O-(3-O-acetyl-α-L-arabinopyranosyl)-(1→3)-)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-Arabinopyranoside. (13)</p> <p>Hederagenine3-O-(4-O-acetyl-α-L-arabinopyranosyl)-(1→3) -)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-arabinopyranoside. (14)</p> <p>Hederagenine3-O-(2,3-O-diacetyl-β-D-xylopyranosyle)-(1→3) -)-α-L- rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-arabinopyranoside. (15)</p> <p>Hederagenine3-O-(2,4-O-diacetyl-β-D-xylopyranosyle)-(1→3) -)-α-L- rhamnopyranosyl-(1→2) -α- L-arabinopyranoside. (16)</p> | <p>[15]</p> |
|--|---|-------------|

| | | |
|---------------------------|--|------|
| Saponines stéroïdienne | 3,7.20(S)-trihydroxydammar-24-ene-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D) glucopyranoside(17) | [15] |
| | 3,7.20(R)-trihydroxydammar-24-ene-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \longrightarrow 2)- β -D) glucopyranoside.(18) | |

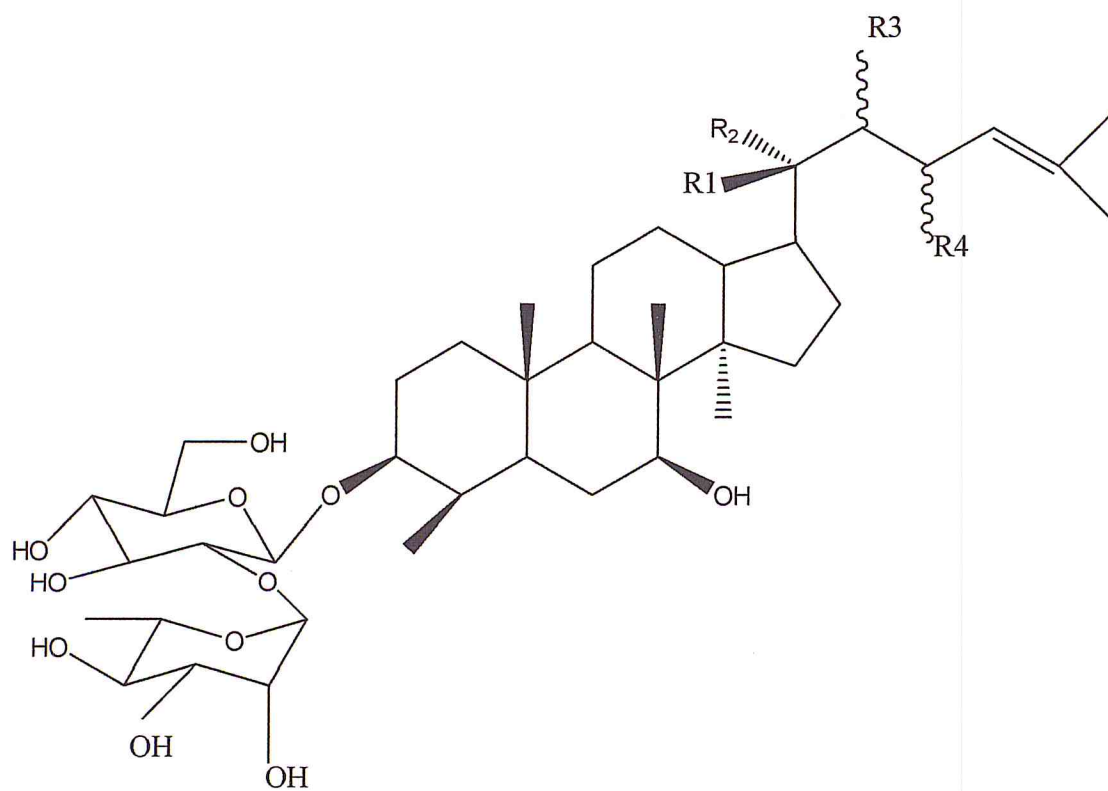
Les structures



- | R | R |
|---------------------------|--------------------------------|
| (1) -ara(p)-rham | (10)(11) -ara(p)-rham-ara — Ac |
| (2) -ara(p)-rham-xyl | — Ac |
| (3) -ara(p)-rham-ara(p) | (12) -ara(p) |
| (4) -ara(p)-rham-ara(f) | (13) -ara-rham-ara-OAc |
| (5) -ara(p)-rham-xyl-Ac | (14) -ara-rham-ara-OAc |
| (6) -ara(p)-rham-xyl — Ac | (15) -ara(p)-rham-xyl — OAc |
| | — OAc |
| (8) -ara-ara-rham | (9) -xyl-ara-rham — Ac |



(7)



| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| (17) | OH | CH ₃ | H | H |
| (18) | CH ₃ | OH | H | H |

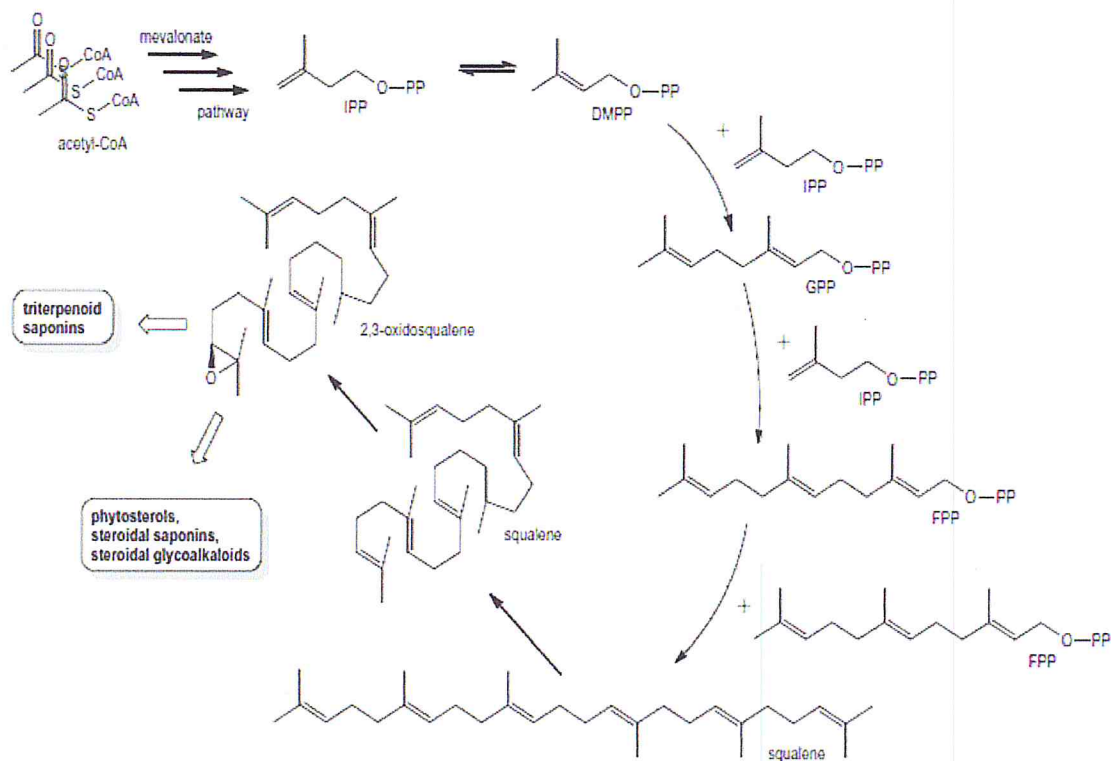
ANNEXE 2

BIOSYNTHESE DES FAMILLES DE SAPONINES

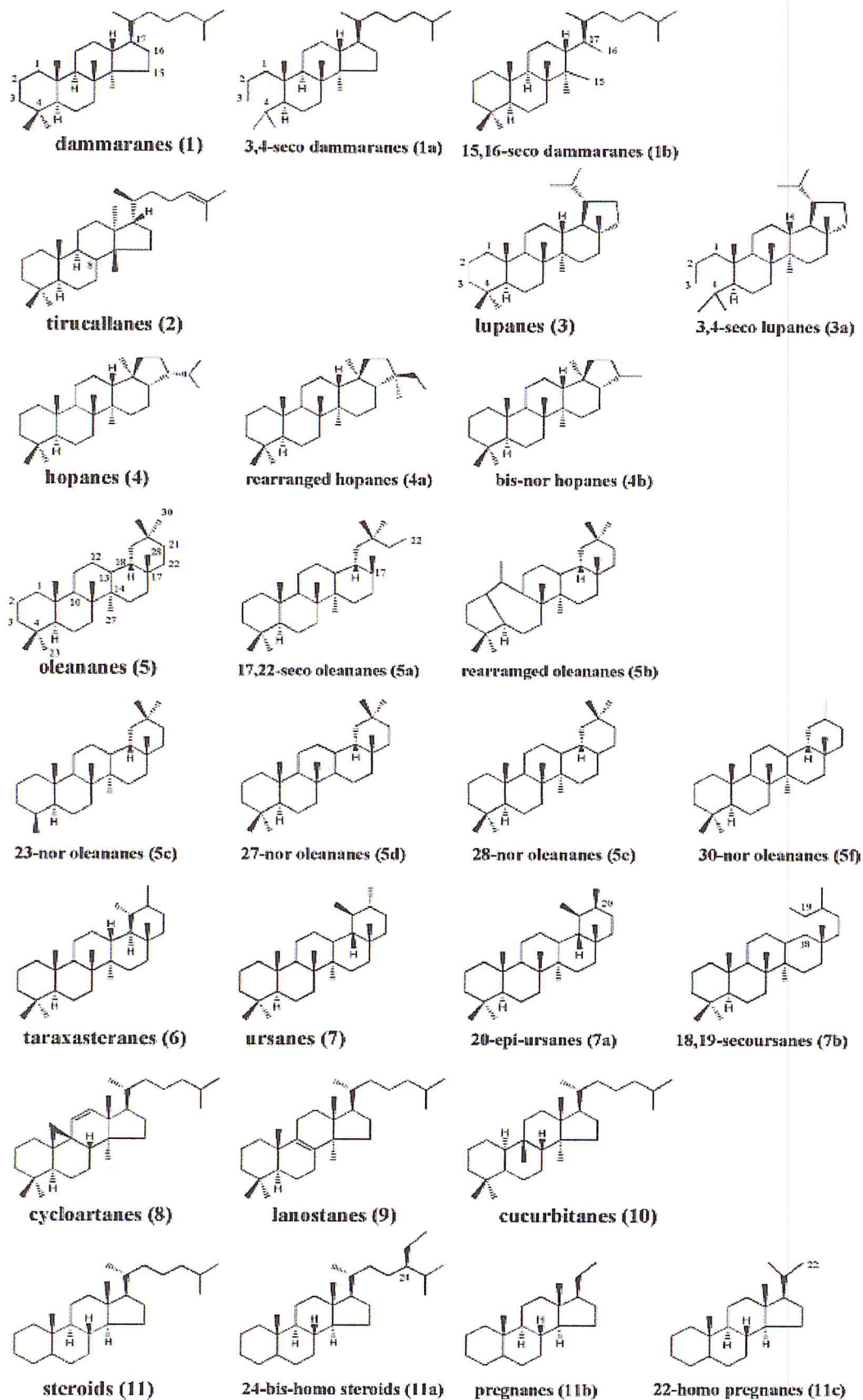
La biosynthèse des métabolites secondaires se fait dans les vésicules cellulaires. Le site initial de leur synthèse se trouve dans un seul organe comme les racines, les fruits ou les feuilles, puis ils sont transportés autour de la plante via le phloème ou le xylème par transport symplectique ou apoplectique puis emmagasinés dans différents tissus.

Biosynthèse de triterpénoïdes

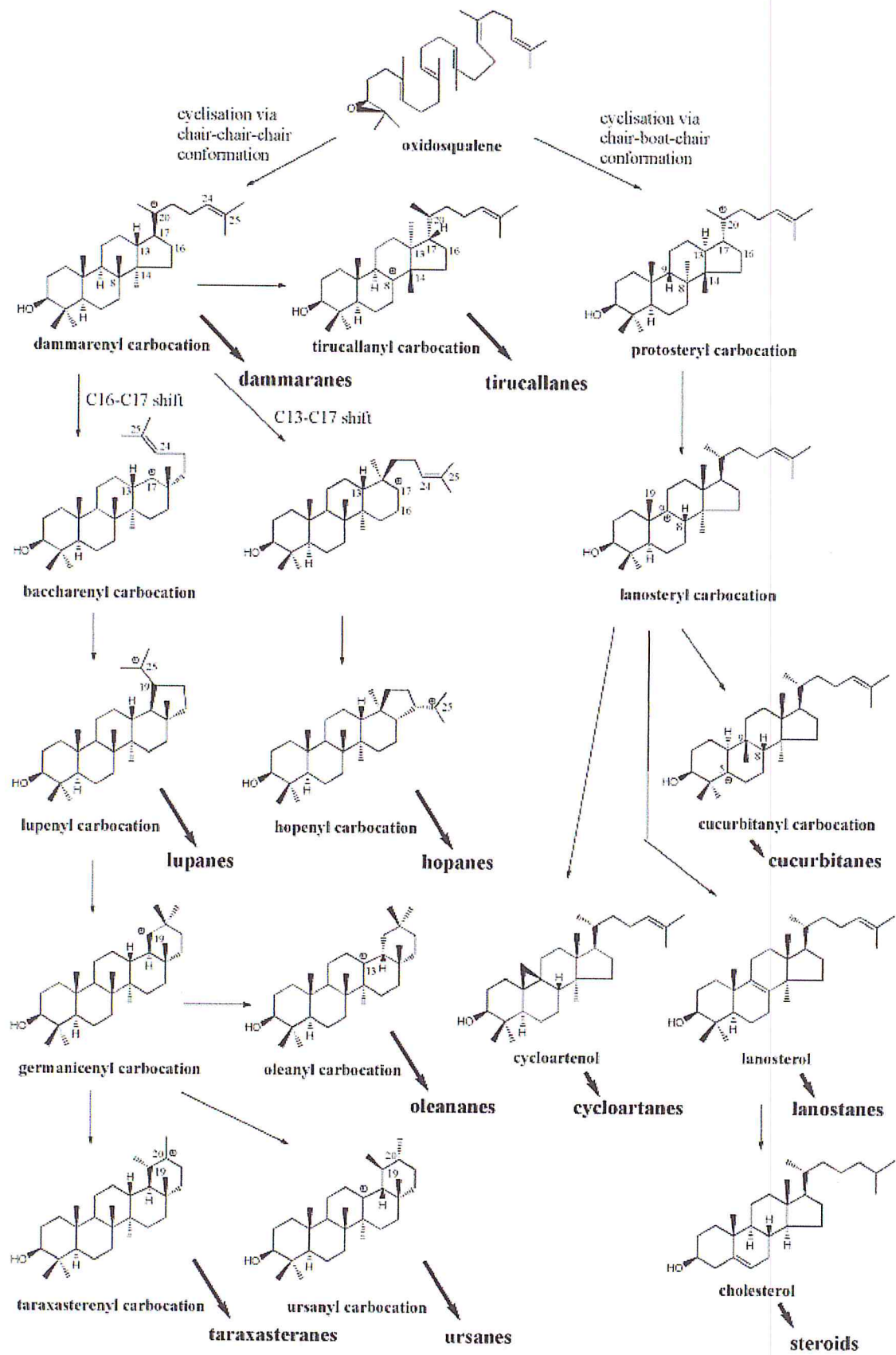
La diversité au niveau structural des triterpènes résulte des nombreuses conformations que peut adopter le substrat acyclique. Pour une réaction de cyclisation donnée, c'est l'enzyme qui impose cette conformation via ses interactions enzymes / substrat au sein du site actif. Par exemple, les enzymes prényl-transférase et terpène synthase sont responsables de la diversification des triterpènes par deux réactions opérées sur des différents substrats : L'une de l'addition répétitive d'unité C 5, l'autre de la cyclisation.



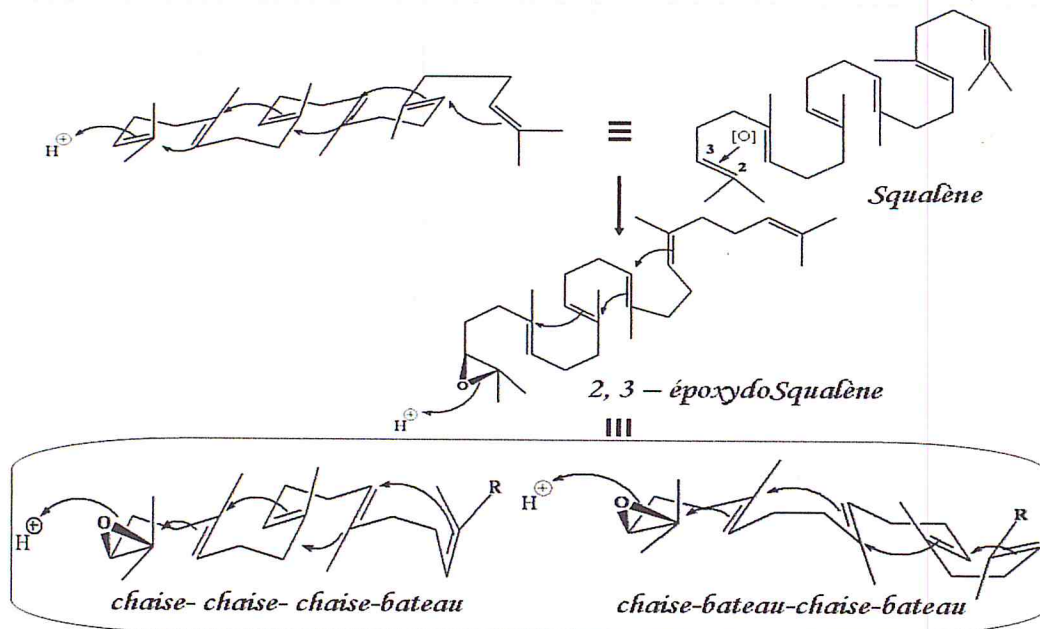
Les étapes de biosynthèse de phytostérols et des saponines triterpénoïdes



Les structures des 11 classes importantes de saponines après cyclisation, et leurs différents dérivés



La cyclisation de l'oxidosqualene pour donner différentes saponines



C'est de la conformation initiale de l'époxysqualène sur la surface de l'enzyme que dépend l'orientation de la biosynthèse vers les stéroïdes et les triterpènes d'autre part.

1 – si l'époxysqualène est maintenu dans une conformation chaise-bateau-chaise-bateau, la cyclisation conduit à un cation protostane précurseur immédiat, par une suite de migration 1, 2 de protons et de méthyles, des cycloartanes et des cucurbitanes (ces migration sont rendues possibles par la disposition trans-antiparallèle des protons et méthyles en C-17, C-13, C-14 et C-8).

2 – si l'époxysqualène est maintenu dans une conformation chaise- chaise- chaise-bateau, la cyclisation conduite à un cation dammarane, qui peut aussi se réarranger :

– soit par des migrations concertées conduisant au tirucallol et à l'euphol, précurseurs des limonoïdes et quassinoïdes.

– soit, et c'est le cas le plus fréquent, par formation d'un cycle supplémentaire ce qui conduit aux triterpènes pentacycliques : oléananes, ursanes, lupanes, friedelanes et taraxastanes, etc.

ANNEXE 3

Photographie des ravages causes par le Capnodes



