

UNIVERSITE DE LIMOGES
Faculté de Pharmacie



ANNEE 1993

THESE n° 344

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES MYRTILLES CULTIVEES :**
*Vaccinium corymbosum L.,
Vaccinium angustifolium Ait.*

THESE

POUR LE

**DIPLOME D'ETAT
DE DOCTEUR EN PHARMACIE**

présentée et soutenue publiquement le 27 Octobre 1993

par

Nathalie VIGNERON

épouse POLARD

née le 31 Juillet 1967 à Périgueux (Dordogne)

EXAMINATEURS de la THESE

Monsieur A. CHULIA, *Professeur* PRESIDENT
Madame D. ALLAIS, *Maître de Conférences* JUGE
Madame S. ROUSSELOT, *Pharmacien* JUGE

UNIVERSITE DE LIMOGES

FACULTE DE PHARMACIE

- **DOYEN DE LA FACULTE** : Monsieur le Professeur **RABY**
- **ASSESEURS** : Monsieur le Professeur **GHESTEM** (1er assesseur)
Monsieur **DREYFUSS**, Maître de Conférences (2ème assesseur)

PERSONNEL ENSEIGNANT

* PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BENEYTOUT Jean-Louis	Biochimie
BERNARD Michel	Physique-Biophysique
BOSGIRAUD Claudine	Microbiologie
BROSSARD Claude	Pharmacotechnie
BUXERAUD Jacques	Chimie Organique, Chimie Thérapeutique
CHULIA Albert	Pharmacognosie
CHULIA Dominique	Pharmacotechnie
DELAGE Christiane	Chimie Générale et Minérale
GALEN François Xavier	Physiologie
GHESTEM Axel	Botanique et Cryptogamie
GUICHARD Claude	Toxicologie
HABRIOUX Gérard	Biochimie
LEFORT DES YLOUSES Daniel	Pharmacie Galénique
NICOLAS Jean-Albert	Bactériologie et Virologie Parasitologie,
LOUDART Nicole	Pharmacodynamie
PENICAUT Bernard	Chimie Analytique et Bromatologie
RABY Claude	Pharmacie Chimique et Chimie Organique
TIXIER Marie	Biochimie

SECRETAIRE GENERAL DE LA FACULTE - CHEF DES SERVICES
ADMINISTRATIFS : POMMARET Maryse

A mes parents,

Tout au long de ces études, vous avez toujours été là pour me soutenir, me reconforter, et je vous dois beaucoup.

Cette thèse, je vous la dédie, qu'elle soit à vos yeux une preuve de la profonde affection que je vous porte.

A Marie-Lou,

Ton humour, ta gentillesse m'ont souvent aidée dans les moments difficiles.

En souvenir de ces années passées ensemble, reçois ici le témoignage de ma reconnaissance fraternelle.

A mes grand-parents,

Toute ma tendresse.

A ma famille,

A mes amis.

A Philippe,

Toi qui tiens une grande place dans mon cœur, tu as su par ton amour, ta patience, et tes mots réconfortants, me soutenir lors de la réalisation de ce travail.

Reçois ici le témoignage de ma reconnaissance et de mon amour.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur Albert CHULIA,

Professeur des Universités de Pharmacognosie,

Je vous suis très reconnaissante de l'honneur que vous me faites en acceptant de diriger cette thèse et d'en présider le jury. Veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de ma profonde considération.

A NOS JUGES

Madame Daovy ALLAIS,

Maître de Conférences des Universités de Pharmacognosie,

Je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en acceptant de juger cette thèse.

Tout au long de ce travail, vous avez toujours fait preuve à mon égard de beaucoup de gentillesse et d'une grande disponibilité. Qu'il me soit permis de vous exprimer ici toute ma reconnaissance pour le soutien que vous m'avez apporté.

Madame Sylvie ROUSSELOT,

Pharmacien,

Toi qui as encadré avec gaieté, chaleur et dynamisme mes premiers pas dans le métier, accepte mes sincères remerciements pour la présence dans ce jury.

A Madame Suzanne BOURRUT,

Technicienne de laboratoire,

Je tiens à vous remercier ici pour votre chaleureuse
coopération dans la réalisation de nos expériences.

PLAN

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A-ETUDE BOTANIQUE

B-ETUDE CHIMIQUE

C-PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES

D-INTERETS THERAPEUTIQUES DES MINERAUX

E-TABLEAUX RECAPITULATIFS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

A-DOSAGE DES MINERAUX

B-DOSAGE DES ANTHOCYANES

C-CONCLUSION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

L'image populaire de la myrtille associe souvent les randonnées pédestres et les plaisirs de la table dans les fermes auberges régionales.

Très appréciée en alimentation, elle l'est également en thérapeutique grâce, en particulier, à sa richesse en anthocyanosides.

Depuis les années 1960, le marché s'est considérablement développé en France (demande des consommateurs, des laboratoires) et la production de myrtille sauvage s'est avérée insuffisante malgré les techniques de culture visant à augmenter les rendements de productivité des plants.

Il fût donc nécessaire d'entreprendre la culture d'autres espèces de myrtilles. *Vaccinium corymbosum* et *Vaccinium angustifolium* ont été choisis en France, sur le modèle américain.

Aujourd'hui, la myrtille sauvage, *Vaccinium myrtillus*, et les myrtilles cultivées sont utilisées dans deux domaines différents. *Vaccinium myrtillus* est surtout employé dans le domaine pharmaceutique grâce à sa forte concentration en anthocyanes.

Vaccinium corymbosum et *Vaccinium angustifolium* sont destinés principalement à l'alimentation (pâtisseries, conserveries, industries laitières).

Le marché est actuellement en plein essor, mais les producteurs, soucieux de leur avenir et d'une éventuelle reconversion lorsque la filière alimentaire sera saturée, se sont demandés si les myrtilles cultivées, étant donné leur forte production, ne pourraient suppléer la myrtille sauvage dans le domaine de la thérapeutique.

De ce fait, l'étude de la composition chimique de ces myrtilles cultivées, comparée à celle de la myrtille sauvage, nous a été confiée.

La première partie de ce mémoire traitera de l'étude bibliographique des myrtilles : la botanique, la composition chimique, les propriétés pharmacologiques pour *Vaccinium myrtillus*.

Un chapitre sera consacré aux intérêts thérapeutiques des oligoéléments, aux conséquences de leur carence, et à leur toxicité. Ces explications permettront d'argumenter les conclusions de notre partie expérimentale sur les minéraux et éventuellement de prouver l'intérêt des myrtilles en oligothérapie.

La deuxième partie portera sur l'étude expérimentale des anthocyanes et des minéraux contenus dans les feuilles et les baies de *Vaccinium myrtillus*, *Vaccinium corymbosum* et *Vaccinium angustifolium*.

Ainsi, nous pourrions apprécier l'impact possible de *Vaccinium corymbosum* et *Vaccinium angustifolium* dans l'industrie pharmaceutique.

PREMIERE PARTIE

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

A- ETUDE BOTANIQUE

I-CLASSIFICATION BOTANIQUE

I-1- LA MYRTILLE DANS LA CLASSIFICATION DES VEGETAUX (BACH (1951))

Embranchement : Phanérogames
 Sous embranchement : Angiospermes
 Classe : Dicotylédones
 Sous-classe : Gamopétales
 Série : Hypogynes
 Sous-série : Pentacycliques
 Ordre : Ericales
 Famille : Ericacées
 Genre : *Vaccinium*
 Espèce : *Vaccinium myrtillus*

I-2- LE GENRE VACCINIUM (BONNIER (1934))

Le mot *Vaccinium* vient du latin : *vacca* , ce qui signifie plante broutée par les bestiaux.

On décrit 108 espèces de ce genre, qui croissent dans les contrées tempérées de l'hémisphère nord et dans les hautes altitudes des montagnes dans les zones tropicales ou subtropicales.

Vaccinium myrtillus est l'espèce la plus fréquente mais on peut citer *Vaccinium vitis-idaea* (la conche ou airelle rouge), *Vaccinium uliginosum* (Airelle des marais, Airelle bourbeuse) et *Vaccinium oxycoccus* (la canneberge).

II-VACCINIUM MYRTILLUS L.

(BONNIER (1934), GIRRE (1980), BRUNETON (1987),
SCHAUENBERG (1977))

Vaccinium myrtillus est connu sous des noms très variés tels que airelle, airelle noire, brinbelle, maurette, pourriot, raisin de bruyère, raisin des bois, ou vigne des montagnes.

C'est un sous arbrisseau glabre de 20 à 60 cm de hauteur, très rameux, souvent buissonnant, à jeunes rameaux verts, anguleux et légèrement ailés sur leur longueur.

Les tiges souterraines sont nombreuses. Elles forment avec les racines adventives un lacis très serré près de la surface du sol. La plante se perpétue et se multiplie soit par ramification de ses tiges souterraines, soit par bourgeonnement de ses racines.

Les feuilles sont caduques, ovales-aiguës, finement dentées sur leur pourtour. D'un vert pâle et à nervures en réseau sur les deux faces, le limbe est porté le plus souvent sur un pétiole très court.

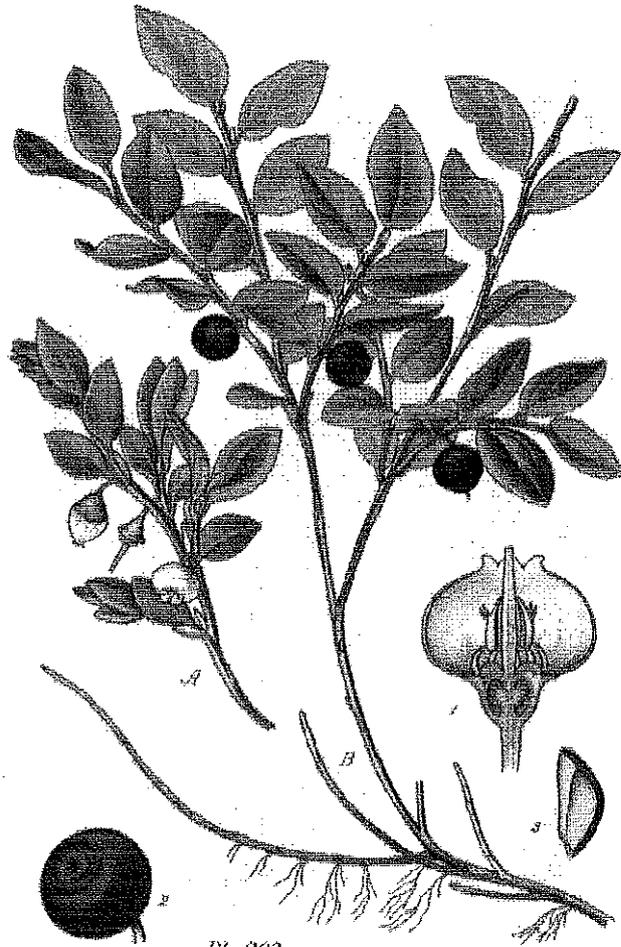
Les fleurs, d'un rose tendre, à pédoncules courbés, sont solitaires ou groupées par deux à l'aisselle des feuilles.

Leur corolle, en forme de grelot penché, à 4 ou 5 dents réfléchies, est entourée d'un calice presque entier (les cinq divisions très larges et très courtes sont peu distinctes).

Les étamines, en nombre double de celui des pétales, sont caractérisées par leurs anthères à deux lobes, s'ouvrant par un pore au sommet, et munies sur leur dos de deux petits appendices étroits et aigus.

Le pistil, dont l'ovaire à 4 ou 5 loges renferme de nombreux ovules, se termine par un stigmate simple.

Le fruit est une baie globuleuse bleu noirâtre, charnue, sphérique mais un peu déprimée au sommet. Elle est recouverte d'une fine pruine blanchâtre. Sa saveur est douce, sucrée à maturité, mais acidulée lorsque la baie est encore rouge.



Pl. 203.

Airelle Myrtille. Vaccinium Myrtillus L.

Nouvelle Flore p.100. Flore de Belgique p.104.

(MASCLEF (1987))

Le biotope de *Vaccinium myrtillus* est constitué de sous-bois, de landes, de tourbières ou de forêts de conifères. Cette plante a besoin d'un terrain acide et siliceux, de températures fraîches, et d'une humidité atmosphérique élevée.

Vaccinium myrtillus est répandu dans les zones tempérées de l'hémisphère nord, l'Europe centrale et du nord, l'Amérique boréale et l'Asie. En France, on le rencontre essentiellement dans le Massif Central (80 % de la production), les Vosges, le Jura, les Alpes et les Pyrénées.

III-VACCINIUM CORYMBOSUM L.

(LEIBOVITZ (1988), ECK (1966))

Plusieurs dénominations sont attribuées à cette myrtille cultivée : "myrtille arbustive", "bleuet en corymbe", "myrtille géante" ou "myrtille américaine" du fait de son origine.

Vaccinium corymbosum se présente sous forme d'un buisson élevé, à croissance relativement lente, qui atteint 1,50 mètre de large, et 2 à 5 mètres de haut.

Les feuilles sont caduques, glabres, vertes sur les deux faces, entières, de forme elliptique ou ovale. Elles atteignent 4 à 8 cm de long et 2 à 4 cm de large.

Les inflorescences forment un corymbe d'où l'appellation de "bleuet en corymbe". Un corymbe est une inflorescence indéfinie, dans laquelle les pédoncules sont de longueur inégale, mais toutes les fleurs sont à peu près sur le même plan. Le nombre de fleurs par corymbe varie de 6 à 14. Ce sont des clochettes blanches ou rosées, de forme allongée. Les étamines sont au nombre de 10.

Les fruits, généralement de grosses tailles (1 à 3 grammes) sont arrondis, d'un diamètre de 7 à 10 mm, ovoïdes, avec un épiderme bleu noir recouvert d'une fine pruine. La chair est blanche et d'un goût excellent.

IV-VACCINIUM ANGUSTIFOLIUM AIT.

(ECK (1966)).

Vaccinium angustifolium se présente sous forme de plants denses et épais, de 5 à 20 cm de hauteur.

Les racines forment généralement un lacis très serré situé entre 6 et 25 mm de la surface du sol. Les jeunes racines sont de couleur rose, alors que les plus vieilles deviennent brunes ou noires.

Les feuilles, sont caduques, glabres, elliptiques, à bords dentés. Elles sont simples et alternes et leur taille varie de 0,7 à 3,5 cm de long.

Les fleurs, cylindriques, blanches, possèdent un court pétiole. Elles mesurent de 6 à 7 mm de long. Elles sont solitaires et se trouvent à l'extrémité des rameaux.

La corolle peut être sphérique tubulaire ou en forme de clochette, et reste plus ou moins ouverte.

Les pétales sont unis et prennent une teinte blanche ou légèrement rosée. Le calice forme un tube qui est divisé en quatre ou cinq lobes. L'ovaire est soudé au calice et est considéré comme infère. Chaque loge contient plusieurs ovules.

Le pistil consiste en un style filiforme qui se termine par un petit stigmate.

On compte 8 ou 10 étamines, en général en nombre double de celui des pétales, qui sont plus courtes que le style.

Le fruit est mûr généralement 2 à 3 mois après la floraison. Sa couleur est bleu-noire et son diamètre est de l'ordre de 6 mm. Il est recouvert d'une fine pruine. Sa saveur est excellente.

B- ETUDE CHIMIQUE

I : COMPOSITION CHIMIQUE DE VACCINIUM MYRTILLUS :

I - 1 - ETUDE DES FEUILLES :

I - 1 - 1 - Les éléments minéraux :

En 1971, PARIS et al précisait que les feuilles de *Vaccinium Myrtillus*, contenaient 3 à 6 % d'éléments minéraux. Ils notaient également leur richesse particulière en fer et en manganèse.

Plus récemment, MARKERT (1989) a étudié les fluctuations des taux d'éléments minéraux des feuilles et des fruits de *Vaccinium Myrtillus*. Dans ce paragraphe, nous ne nous intéresserons qu'aux feuilles.

Il a mesuré, d'une part les variations des taux des minéraux à l'intérieur d'un même écosystème (étude des variations entre différents lots récoltés à la même époque), et d'autre part, les variations de ces taux dans le temps (étude des variations saisonnières).

Cette étude a porté sur 6 lots de myrtilles récoltées en Allemagne dont :

- 4 ont été récoltés en Juin 1987, par temps de pluie, et à une semaine d'intervalle, les uns des autres.
- 2 ont été récoltés 2 mois plus tard que les premiers et par temps sec.

A partir de ces lots, les teneurs en éléments suivants : K : Potassium, Rb : Rubidium, Mg : Magnesium, Ca : Calcium, Sr : Strontium, Ba : Baryum, Al : Aluminium, Fe : Fer, Cu : Cuivre, Zn : Zinc, P : Phosphore ont été mesurées.

Le tableau N°1 regroupe les résultats obtenus (exprimés en milligrammes d'éléments par kilogramme de plante déshydratée) avec les 4 premiers lots.

Feuil.	K	Rb	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Fe	Cu	Zn	P
I	11400	65	1700	5500	2,4	15	124	154	11	19	1290
II	6400	27	1400	6100	5,0	29	74	93	5,4	24	830
III	7000	22	1800	6400	2,3	28	167	130	4,4	17	1040
IV	8000	34	2100	8300	3,3	35	197	127	5,9	22	890
Moy.	8200	37	1750	6575	3,25	26,75	141	126	6,7	20,5	1012
Var.(%)	23,5	45	14,3	15,9	33,2	27,25	32,95	17,2	38,2	12,6	17,5

Tableau N°1

Ces résultats montrent que, à une même époque, dans un même écosystème, les taux des minéraux peuvent varier de 12,6 à 45 %.

Le tableau N°2 regroupe les résultats pour les 2 autres lots :

	K	Rb	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Fe	Cu	Zn	P
V	10700	48	3700	11100	5,1	38	234	133	7,2	41	930
VI	6800	14	2000	12100	5,3	76	125	81	4,6	47	780
**	-1,9	-32,6	84	100	41	159	82	-14	-28	105	-19,3
***								50-200	5-15	25-50	

Tableau N°2

** : Variation de concentrations à l'intérieur de 2 mois (de juin à août)

*** : Teneurs moyennes dans les feuilles des végétaux (CHAPPUIS (1991)).

Ces résultats indiquent qu'il existe des variations saisonnières et ces variations dépendent des éléments .

L'auteur a constaté :

- une concentration à peu près constante pour le K : (-1,69 %)
- une diminution de la concentration de 14 à 32,6 % pour les éléments suivants : Rb, Fe, Zn et P.
- une augmentation de la concentration de 41 à 159 % pour des éléments tels que : Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn.

Si l'on compare ces résultats avec quelques teneurs courantes trouvées dans les feuilles des végétaux, on constate que :

- tous les lots ont une teneur en fer moyenne.
- les lots V et VI ont une teneur en zinc moyenne, alors que les valeurs des lots I, II, III, IV, sont faibles.
- les teneurs en cuivre sont dans la moyenne des valeurs habituellement trouvées dans les feuilles des végétaux.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence, pour les concentrations foliaires des minéraux de *Vaccinium Myrtillus*, d'importantes variations saisonnières et des fluctuations notables au sein d'un même écosystème. D'où les difficultés que l'on peut rencontrer lors de la réalisation d'une gamme d'échantillonnage fiable.

I-1-2- Glucides :

GARNIER (1961) cite le saccharose, le glucose et le fructose.

I-1-3- Vitamines :

La vitamine C ou acide ascorbique est présente dans les feuilles de myrtille à la dose de 64,2 mg pour 100 g de feuilles fraîches, et 182,7 mg pour 100 g de plante sèche (GARNIER 1961).

SCHINTGEN (1975) rapporte la présence de vitamines B1 et B2 mais les concentrations ne sont pas précisées. (TRONCHE (1991)).

I-1-4- Acides organiques :

Les acides oléique, linoléique, palmitique, stéarique, ont été trouvés dans le plant frais par RAMSTAD (1954) (TRONCHE (1991)).

Ont été également signalé, l'acide quinique (2,5 % de la feuille fraîche selon GARNIER (1961)), l'acide succinique, l'acide malique et l'acide benzoïque (DELAVEAU 1980).

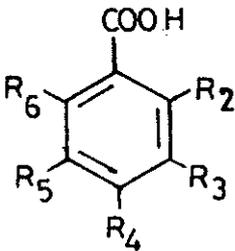
I-1-5- Acides phénols :

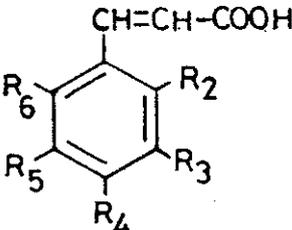
DELAVEAU (1980) rapporte de nombreux acides phénols dans la feuille de myrtille. Ils sont en quantité plus importante dans les feuilles jeunes.

On rencontre : * de la série benzoïque : acide parahydroxybenzoïque, acide gallique.

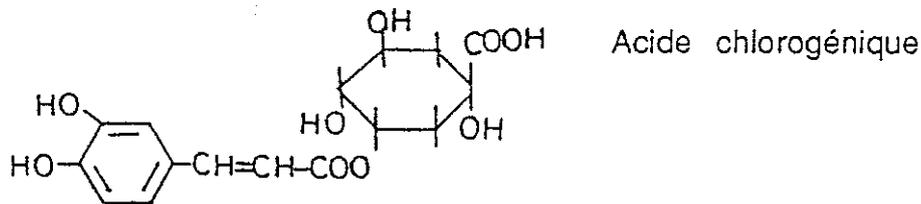
: * de la série cinnamique : acide para coumarique, acide caféique, acide férulique, acide chlorogénique.

Structure de ces composés :

<u>Structure</u>	<u>Série benzoïque</u>	<u>Acides</u>
	R2 R3 R4 R5 R6	
	- - OH - -	Acide para hydroxybenzoïque
	- OH OH OH -	Acide gallique

<u>Structure</u>	<u>Série cinnamique</u>	<u>Acides</u>
	R2 R3 R4 R5 R6	
	- - OH - -	Acide para coumarique
	- OH OH - -	Acide caféique
	- OCH3 OH - -	Acide férulique

L'acide chlorogénique est un depside de l'acide caféique et de l'acide quinique.



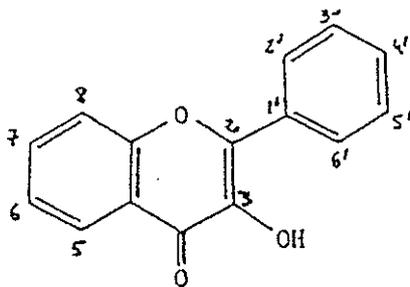
I-1-6 - Flavonoïdes :

I-1-6-1 - Les flavonoïdes au sens strict :

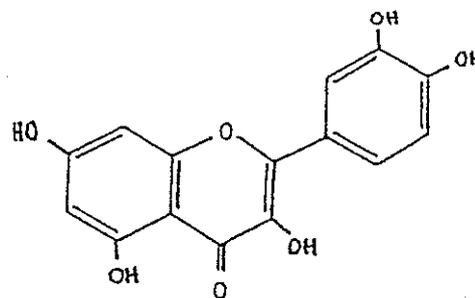
Les flavonoïdes au sens strict ont généralement une structure polyphénolique. Ils sont souvent sous forme d'hétérosides dont les génines sont des dérivés de la phénylchromane. (ou phényl benzopyrone).

Parmi ces flavonoïdes, on distingue les flavonols qui possèdent un hydroxyle alcoolique en 3 (PARIS 1981).

a) Structure :



Squelette flavonol



Quercétol ou tétra OH-5,7,3',4' flavonol

Les flavonoïdes isolés à partir des feuilles sont des hétérosides du quercétol.

b) Les flavonoïdes dans les feuilles de myrtille :

POLLOCK et al (1965) ont signalé la présence d'astragaline ou kaempférol - 3 glucoside (kaempférol : tri OH-5,7,4' flavonol).

PARIS (1971) cite cinq hétérosides du quercétol dans les feuilles de *Vaccinium Myrtillus*.

- l'avicularine ou quercétol-3 arabinoside (= avicularoside),
- la rutine ou quercétol-3 rutinoside.

Le rutinose est une combinaison entre le D glucose et le L rhamnose.

- la quercétrine ou quercétol - 3 rhamnoside (=quercitroside)
- l'isoquercétrine ou quercétol - 3 glucoside (=isoquercitroside)
- la métratine ou quercétol - 3 diglucoside (=métratroside).

L'avicularine et la rutine seraient les flavonoïdes majoritaires.

Enfin, GERHARDT (1989) a mis en évidence le quercétol-3 glucuronide dans les feuilles de *Vaccinium Myrtillus*.

I-1-6-2- Les flavonoïdes au sens large : (PARIS 1981) :

Sont inclus dans les flavonoïdes au sens large, tous les composés en C6 - C3 - C6 comprenant en plus les dérivés du phénylchromane appelés flavannes.

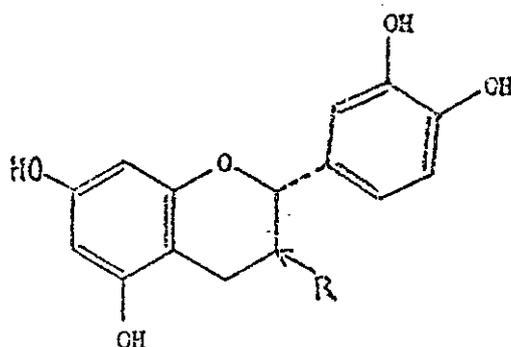
a) catéchols et proanthocyanidols :

° formes monomères :

FRIEDRICH et al (1973) ont identifié 2 isomères dans les feuilles :

- le catéchol (+) : $R = \beta - OH$
- l'épicatéchol (-) : $R = \alpha - OH$

Structure :



° formes dimères :

C'est une association de 2 formes monomères appelée procyanidols, ou pycnogénols. Il en existe 4 types :

B1 : (-) épicatechol - (+) catéchol

B2 : (-) épicatechol - (-) catéchol

B3 : (+) catéchol - (+) épicatechol

B4 : (+) catéchol - (-) épicatechol

La formation de ces dimères se fait par les carbonnes 8 et 4 .

° formes polymères :

Ce sont les tanins condensés non hydrolysables encore appelés proanthocyanidols.

Selon PARIS (1971), ils représentent 6 à 11 % de la feuille, et selon DELAVEAU (1980), 5 à 10 %.

b) Anthocyanes :

Aucune étude ne rapporte leur présence dans les feuilles de *Vaccinium Myrtillus*.

I-1-7- Composés triterpéniques :

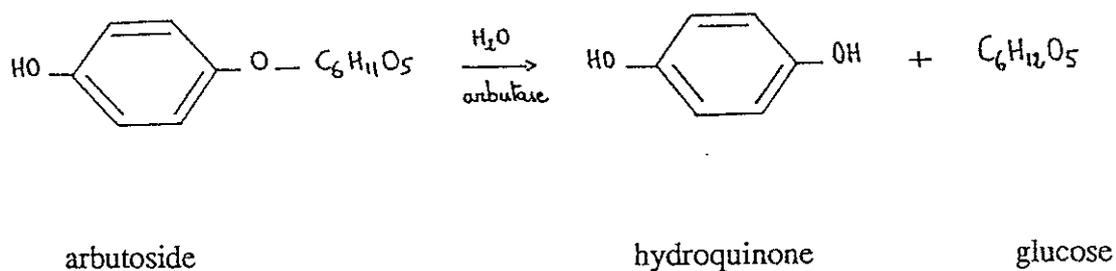
Deux acides triterpéniques sont signalés par DELAVEAU (1980) :

- acide oléanolique,
- acide ursolique,

I-1-8- L'arbutoside :

La présence d'arbutoside dans les feuilles est très discutée.

GARNIER (1961) rapporte la présence d'arbutoside mais en quantité très faible. Il cite également la présence d'une enzyme : l'arbutase, qui est capable de scinder l'arbutoside en hydroquinone et glucose.



Il fait état d'un taux d'hydroquinone libre de 0,01 % dans la feuille.

Cependant, FRIEDRICH et al (1973) ont démenti cette affirmation, car ils n'ont détecté ni arbutoside ni hydroquinone par HPLC (chromatographie liquide haute performance).

I-1-9- La "Néomyrtilline" :

Les feuilles de myrtille jouissant d'une réputation antidiabétique, des auteurs ont tenté d'isoler et d'identifier le principe actif responsable de cette activité.

EDGARS (1936) aurait isolé la "néomyrtilline", hétéroside de formule brute $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$. Ce serait du méthoxy-galloyl glucose, donnant par hydrolyse du glucose et de l'acide gallique (TRONCHE (1991)).

I-2- ETUDE DES BAIES :

I-2-1- L'eau :

Les baies de myrtille à l'état frais renferment 82 à 88 % d'eau selon PARIS (1971).

I-2-2- Éléments minéraux :

MARKERT (1989) a étudié la composition en éléments minéraux des feuilles et des fruits de myrtille. Concernant les fruits, quatre lots ont été récoltés, à quelques jours d'intervalle sur une période de 3 semaines, de façon à éviter les variations périodiques.

Les résultats se trouvent dans le tableau N°3 et sont exprimés en milligrammes d'éléments par kg de poids sec.

Fruit	K	Rb	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Fe	Cu	Zn	P
I	11000	85	1200	1750	1,0	7,8	37	60	10,7	27	1900
II	8700	51	960	1760	2,5	11	57	58	9,8	29	1700
III	7600	46	740	1400	1,0	8,4	74	46	5,0	25	1500
IV	8300	61	730	1580	0,8	7,6	61	45	6,3	18	1200
Moy	8900	60,7	907,5	1622	1,3	8,7	57,2	52,2	8	24,7	1575
* * *	-24,5	-28,2	-39,1	-9,7	-20	-2,5	+65	-25	-41	-33	-37

Tableau N°3

* * * : Variation de concentration à l'intérieur du mois (juin) : différence entre les lots I et IV.

L'auteur a constaté une baisse de concentration de tous les minéraux à l'intérieur du mois de Juin, c'est -à-dire du début à la fin du mois, qui peut atteindre 41 % pour le Cu. Seul, l'aluminium qui est un agent polluant, voit son taux augmenter.

Cette baisse de concentration pourrait s'expliquer par le fait que lors de son développement, le fruit de la myrtille augmente beaucoup de volume. Les minéraux en sont d'autant plus dilués.

Si l'on compare ces résultats avec ceux des feuilles, on note des concentrations, pour la plupart des éléments, plus élevées dans les feuilles que dans les fruits à l'exception de :

- K et Cu : taux constants,
- Rb et P : taux plus importants dans les fruits.

Les teneurs en minéraux des fruits de *Vaccinium myrtillus* sont bien inférieures à la teneur moyenne rencontrée chez les végétaux.

Le tableau N°4 correspond à la moyenne des concentrations en minéraux dans les végétaux en mg / kg de poids sec (LOUE (1986)).

Minéraux	K	Mg	Ca	Fé	Cu	Zn	P
Moyenne végétaux	20 000	180 000	350 000	50-250	5-20	25-150	3500

I -2-3- Glucides :

Selon DELAVEAU (1980), les baies de myrtille renferment 3 à 7 % de glucides.

Selon BENK (1977), on rencontre du saccharose, du fructose et du glucose alors que AZAR et VERETTE (1987) citent plutôt le glucose, le galactose et le rhamnose.

I -2-4- Vitamines :

La présence de vitamine A et de vitamine C a été signalée par PARIS (1971). Le taux de vitamine C varie de 27,8 à 98 mg par litre de jus frais.

I -2-5- Acides organiques :

Ils représentent 0,89 à 1,92 % du fruit frais (GALLIMARD (1939) in (TRONCHE (1991))).

On rencontre :

- acide citrique, malique, quinique (DELAVEAU (1980)).
- plus inconstamment : acide tartrique, succinique, lactique, oxalique, quinique,
- acides gras en C₁₆ et C₁₈.

I-2-6- Substances volatiles : (voir paragraphe II -2-4)

La présence de deux esters : le méthyl-2 hydroxy-3 méthylbutanoate et l'éthyl-3 hydroxy-3 méthylbutanoate est caractéristique chez *Vaccinium myrtillus*.

I-2-7- Acides phénols :

FRIEDRICH et SCHÖNERT (1973) ont identifié 2 acides phénoliques à partir des fruits de myrtille :

- acide caféique,
- acide chlorogénique.

Plus tard, POGORZELSKI (1976) découvre un autre acide phénolique à partir du jus fermenté de myrtille : l'acide para coumarique.

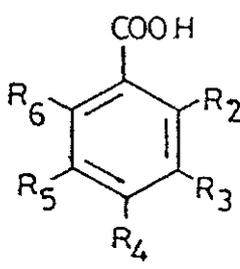
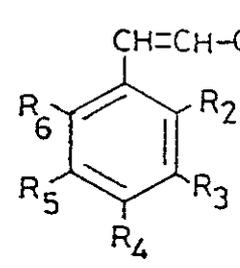
En 1981, BRENNEISSEN et al ont mis en évidence 3 autres acides phénols en plus des 3 déjà connus : acide férulique, acide syringique et un dérivé de l'acide hydroxybenzoïque.

Enfin, AZAR et VERETTE (1987) obtiennent par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et par spectroscopie UV, les acides phénols suivants :

- acide gallique,
- acide protocatéchique
- acide p. hydroxybenzoïque,
- acide m. hydroxybenzoïque,
- acide m. coumarique,
- acide o. coumarique,
- acide vanillique.

Leur structure est variable selon leur appartenance à la série benzoïque ou à la série cinnamique.

Structure de ces composés :

<u>structure</u>	<u>série benzoïque</u>					<u>acides</u>
	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
	-	OH	-	-	-	m-hydroxybenzoïque
	-	-	OH	-	-	p-hydroxybenzoïque
	-	OH	OH	-	-	protocatéchique
	-	OH	OH	OH	-	gallique
	-	OCH ₃	OH	-	-	vanillique
	-	OCH ₃	OH	OCH ₃	-	syringique
<u>structure</u>	<u>série cinnamique</u>					<u>acides</u>
	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
	OH	-	-	-	-	o-coumarique
	-	OH	-	-	-	m-coumarique
	-	-	OH	-	-	p-coumarique
	-	OH	OH	-	-	caféique
	-	OCH ₃	OH	-	-	férulique

I-2-8- Flavonoïdes :I-2-8-1- Les flavonols :

FRIEDRICH et al (1973) ont identifié 4 glycosides de flavonols :

- quercitroside : quercétol-3 rhamnoside,
- isoquercitroside : quercétol-3 glucoside,
- hyperoside : quercétol-3 galactoside,
- astragaloside : kaempférol-3 glucoside.

BRENNEISSEN et al (1981) puis AZAR et al (1987) confirment la présence de quercitroside, d'isoquercitroside, d'hyperoside, mais ne signalent pas la présence d'astragaloside. Cependant, il faut bien préciser que ces flavonols n'existent pas en abondance dans le jus de myrtille.

I-2-8-2-Catéchols :

Rappelons que les catéchols font partie des flavonoïdes au sens large.

FRIEDRICH et al (1973) ont identifié les 2 épimères, catéchol et épicatechol, dans les baies de *Vaccinium myrtillus*.

BRENNEISSEN et al (1981) ont isolé non seulement les 2 épimères précédents, mais également 4 dimères appelés procyanidols :

B₁ : (-) épicatechol - (+) catéchol

B₂ : (-) épicatechol - (-) catéchol

B₃ : (+) catéchol - (+) épicatechol

B₄ : (+) catéchol - (-) épicatechol

La formation de ces dimères se fait par les carbonnes 8 et 4. Ces auteurs ont également montré que les catéchols et leurs formes faiblement condensées, diminuent fortement lorsque le degré de maturation augmente, alors que la formation des anthocyanes augmente.

I-2-8-3- Tanins ou proanthocyanidols : (PARIS (1981)).

PARIS (1981) a rapporté leur présence dans les baies de myrtille.

I-2-9- Les anthocyanes : (PARIS 1981)

Les anthocyanes, au même titre que les flavones ou les flavonols, font partie des flavonoïdes, mais au sens large.

Ce sont des composés hydrosolubles de teinte rouge, violette ou bleue, qui colorent généralement les fleurs et les fruits, mais parfois les feuilles.

Ils sont présents dans la nature uniquement sous forme d'hétérosides appelés anthocyanosides ou anthocyanines.

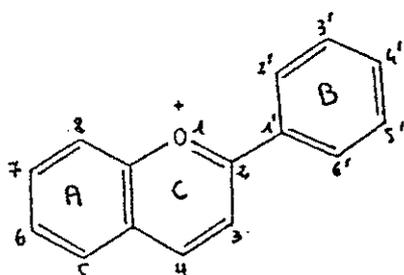
I-2-9-1 : Généralités sur les anthocyanes (PARIS 1981)

Ils se composent de 2 parties, obtenues après hydrolyse acide :

a)- partie aglycone :

Cette partie est appelée encore génine, anthocyanidine ou anthocyanidol.

Les génines sont des dérivés polyhydroxylés et parfois méthoxylés du noyau flavylium ou phényl-2 benzopyrilium.

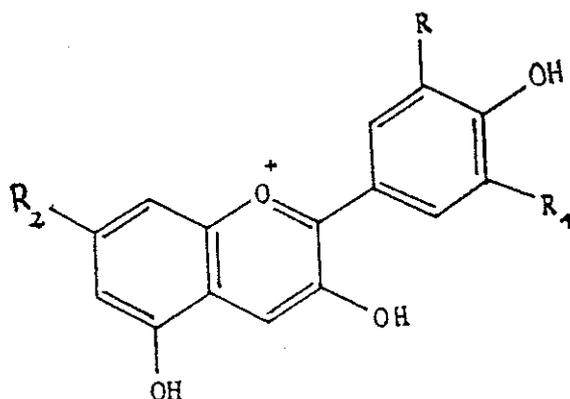


noyau flavylium

Les génines sont habituellement décrites avec une charge positive localisée sur l'atome d'oxygène intracyclique.

Cette notation "oxonium" n'est qu'une convention d'écriture car, en réalité, la charge est délocalisée à la structure entière (BRUNETON (1987)). Cette charge positive peut être neutralisée par des acides organiques (tartrique, malique, ...) ou par un chlorure.

On rencontre principalement 6 génines, qui ont comme squelette fondamental le noyau flavylium, et des hydroxyles présents surtout en 3, 5, 7 et 4'



BRUNETON (1987)

	R	R 1	R 2
DELPHINIDOL	OH	OH	OH
CYANIDOL	OH	H	OH
PETUNIDOL	OCH ₃	OH	OH
MALVIDOL	OCH ₃	OCH ₃	OH
PAEONIDOL	OCH ₃	H	OH
PELARGONIDOL	H	H	OH
ROSINIDOL	OCH ₃	H	OCH ₃

Le pélargonidol et le rosinidol sont des génines moins fréquentes.

b)- partie sucrée :

Elle est constituée par des oses et en particulier le glucose, le galactose, l'arabinose, le rhamnose, et parfois le xylose.

Cette molécule de sucre est fixée en position 3 dans les monoglycosides, puis en 5 ou 7 pour les diglycosides. La glycosylation du OH en 3 est indispensable à la stabilité du pigment.

c)- particularités des anthocyanes :

Les anthocyanes possèdent des caractéristiques bien particulières. (GUIGNARD J.L (1974)). Par suite de leur ionisation, les anthocyanes présentent des couleurs différentes selon le pH : du rouge orangé en pH acide au bleu mauve en pH alcalin. La partie sucrée n'intervient presque pas dans la couleur du pigment. Par contre, il n'en est pas de même pour les hydroxyles non méthylés, qui influencent la couleur :

- pélargonidine : 1 OH = rouge orangé
- cyanidine : 2 OH = rouge cramoisi
- delphinidine : 3 OH = bleu mauve.

Il est important de signaler que la formation des anthocyanes est favorisée par la lumière et les basses températures. Leur synthèse est également stimulée lors d'un traumatisme ou lors de l'infestation par un parasite.

I-2-9-2-Les anthocyanes dans les baies de *Vaccinium myrtillus*

PARIS et al (1971) rapportent que les anthocyanes représentent 0,5 % du fruit frais, ce qui est en accord avec les résultats de POURRAT (1966) obtenus par technique d'extraction industrielle.

DELAVEAU confirme ce chiffre en 1980.

a) Technique d'extraction des anthocyanes : (POURRAT 1966)

Ce procédé d'extraction des anthocyanes décrit par POURRAT en 1966 est toujours celui utilisé industriellement.

Le jus de myrtille est soumis à une fermentation pendant 20 à 25 jours par une levure aclimatée de l'espèce *Saccharomyces oviformis*. Lorsque la teneur en sucre est inférieure à 1,5 g/l, le jus est filtré sur disques de cellulose ou ultracentrifugé pour éliminer les impuretés (sel minéraux, résines, génines d'anthocyanes). Le jus filtré est ensuite concentré sous pression réduite. Le résidu est séché jusqu'à ce que sa teneur en eau ne dépasse pas 1 %. On obtient un produit résineux qui est traité par de l'éthanol à 96 ° à l'ébullition pour dissoudre les acides organiques libres, les génines d'anthocyanes encore présentes et diverses résines. La poudre résultant du traitement alcoolique est finalement dissoute dans un minimum d'eau distillée. Cette solution est refroidie vers 10 °, filtrée puis évaporée sous pression réduite.

On obtient une poudre rouge violacée, de saveur astringente, dont la teneur en eau est de 4 à 5 %.

Elle contient 70 % d'anthocyanosides, en poids. Le reste est formé de substances organiques et minérales, parmi lesquelles (POURRAT 1967) :

- des anions tartrique, citrique, malique, lactique, succinique, quinique, sulfurique, phosphorique,
- des cations : K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} .

b) Anthocyanes présents dans les baies de myrtille :

BAJ, BOMBARDELLI et al (1983) ont mis en oeuvre 2 méthodes d'étude des anthocyanes :

- la chromatographie liquide haute performance : HPLC,
- la chromatographie gazeuse avec spectrométrie de masse.

Ces techniques ont permis de mettre en évidence 15 anthocyanosides résultant des combinaisons entre 5 anthocyanidines et 3 sucres :

- 3-galactoside)
- 3-glucoside) du delphinidol
- 3-arabinoside)

- 3-galactoside)
- 3-glucoside) du cyanidol
- 3-arabinoside)

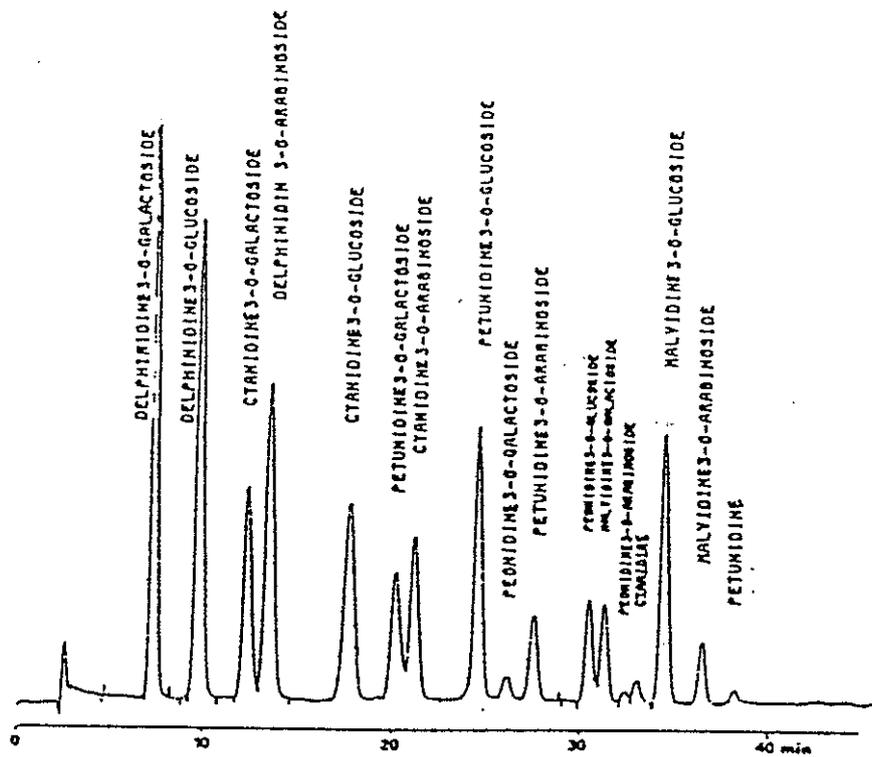
- 3-galactoside)
- 3-glucoside) du pétunidol
- 3-arabinoside)

- 3-galactoside)
- 3-glucoside) du péonidol
- 3-arabinoside)

- 3-galactoside)
- 3-glucoside) du malvidol
- 3-arabinoside)

Cette étude confirme et complète celle de VERETTE en 1982 qui ne mettait en évidence que 13 anthocyanosides. Le 3-galactoside et le 3-arabinoside du péonidol n'avaient pas été détectés.

D'après BAJ et al (1983), les anthocyanes majoritaires semblent être les glycosides du delphinidol et du cyanidol, alors que les glycosides du péonidol sont minoritaires.



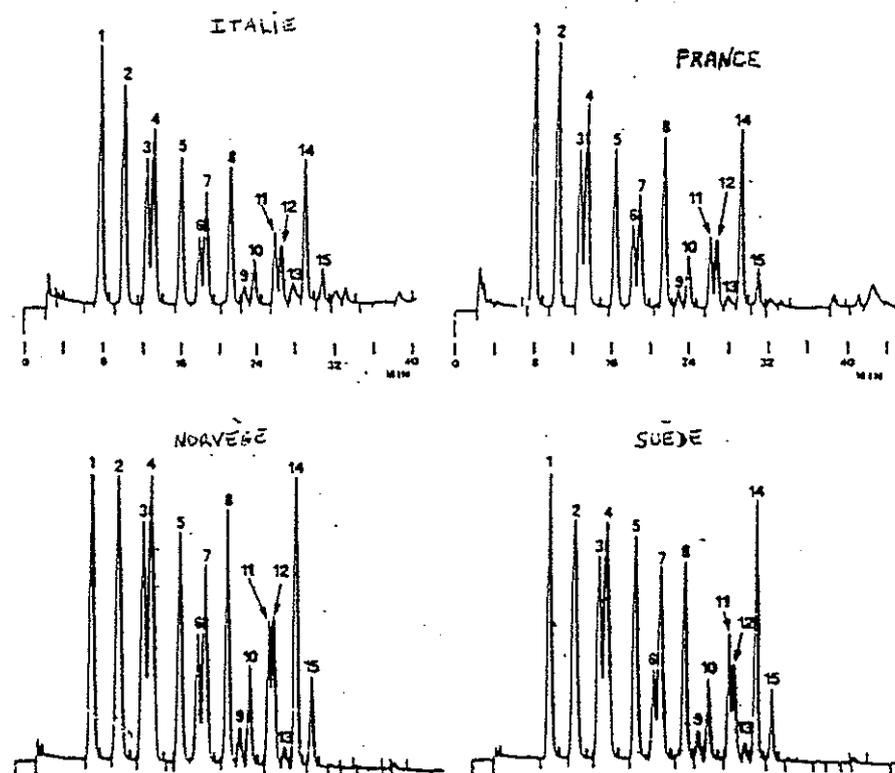
Séparation par HPLC des anthocyanes de *Vaccinium myrtillus* (BAJ (1983)).

Dans cette étude, les glycosides de pélargonidol et de rosinidol n'ont pas été détectés. Pourtant, POURRAT (1967) rapporte que, suivant les conditions de maturation, ces anthocyanosides peuvent apparaître en petites quantités.

MARTINELLI et al en 1986 ont identifié par chromatographie liquide haute performance, à partir de 30 échantillons de myrtilles d'origines différentes (Italie, France, Norvège, Suède), 15 anthocyanes, les mêmes que ceux identifiés par BAJ et al (1983). Quelque soit l'origine de la myrtille, les 15 anthocyanosides sont présents, mais dans des proportions très variables suivant le pays dont elle est issue. Dans tous les cas, nous constatons que l'anthocyane majoritaire est le delphinidine-3 galactoside.

Chromatogrammes d'anthocyanes de fruits de *Vaccinium myrtillus* d'origines différentes (MARTINELLI 1986).

Pics : (1) delphinidine-3 galactoside; (2) delphinidine-3 glucoside; (3) cyanidine-3 galactoside
 (4) delphinidine-3 arabinoside; (5) cyanidine-3 glucoside; (6) pétunidine-3 galactoside
 (7) cyanidine-3 arabinoside; (8) pétunidine-3 glucoside; (9) péonidine-3 galactoside
 (10) pétunidine-3 arabinoside; (11) péonidine-3 glucoside; (12) malvidine-3 galactoside
 (13) péonidine-3 arabinoside; (14) malvidine-3 glucoside; (15) malvidine-3 arabinoside.



Toutes les études citées jusqu'alors n'ont fait état que de monomères d'anthocyanes.

SIMARD et al (1980) ont identifié des polymères d'anthocyanes à partir de jus de *Vaccinium myrtillus*.

Selon ces auteurs, le jus de *Vaccinium myrtillus* contient une teneur en monomères d'anthocyanes qui varie de 64 à 68 %, en polymères rouges de 31 à 33 %, et en polymères bruns de 4 à 4,5 %. Les polymères rouges seraient des dimères et trimères d'anthocyanes, tandis que les polymères bruns seraient des formes beaucoup plus polymérisées (BOURZEIX (1979)).

Pour cela, ils ont étudié la composition de la matière colorante du jus de *Vaccinium myrtillus* et du jus de *Vaccinium angustifolium* (bleuet).

Le tableau N° 5 regroupe leur résultats.

Echantillons	Anthocyanes en mg/l mesurés à 520 nm
Bleuet, jus	910,8
Bleuet, vin	915,2
Myrtille	259,6

Tableau n°5

N.B : Le jus de myrtille est obtenu par broyage des baies décongelées. Le broyat est ensuite soumis à centrifugation.

C'est le surnageant qui est récupéré, et qui est appelé jus de myrtille.

Nous pouvons déduire de ce tableau, que le jus de bleuet (*Vaccinium angustifolium*) serait nettement plus riche en anthocyanes que le jus de myrtille (*Vaccinium myrtillus*).

SIMARD et al (1980) ont également étudié l'évolution des anthocyanes du jus de myrtille avant et après congélation.

Le tableau N°6 indique leurs résultats.

Pigments	Traitement	Myrtille
Monomères	avant	83.1
	après	65.6
Polymères rouges	avant	16.9
	après	32.2
Polymères bruns	avant	0.0
	après	4.4

Tableau N°6 : Evolution des anthocyanes du jus de myrtille avant et après congélation (SIMARD (1980)). Résultats exprimés en pourcentage.

Cette étude a permis de mettre en évidence une modification dans la composition des anthocyanes. En effet, on peut constater une baisse d'environ 20 % du taux des anthocyanes monomères après congélation, alors que le taux des polymères rouges ou bruns augmente très nettement.

Ceci signifie donc que la congélation des baies de myrtille provoquerait une polymérisation des anthocyanes.

I-2-9-3- Conclusion :

Les baies de *Vaccinium myrtillus* contiennent 15 anthocyanes principaux, provenant des combinaisons entre 3 sucres (galactose, glucose, arabinose) et 5 génines (malvidol, pétunidol, cyanidol, péonidol, delphinidol). A divers stade de maturation, on peut voir apparaître de petites quantités de glycosides de pélargonidol et de rosinidol.

Les proportions de ces anthocyanosides varient beaucoup en fonction du stade de maturité des baies, et également en fonction de l'origine des baies (lieu de recolte).

II - COMPOSITION CHIMIQUE DE VACCINIUM CORYMBOSUM :

II-1-ETUDE DES FEUILLES :

Les feuilles, à notre connaissance, ont été très peu étudiées. Les travaux sur *Vaccinium corymbosum* indiquent uniquement la présence d'acides organiques, de flavonoïdes, et d'anthocyanes. Concernant les minéraux contenus dans les feuilles de *Vaccinium corymbosum*, aucune étude n'a été faite.

II-1-1-Acides organiques : (POURRAT (1978))

Les acides organiques suivants ont été trouvés aussi bien chez *Vaccinium corymbosum* que chez *Vaccinium myrtillus* :

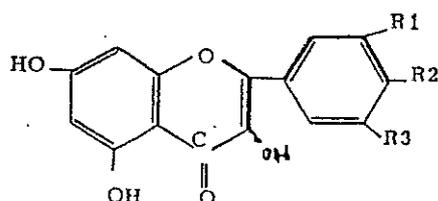
- acide quinique,
- acide tartrique,
- acide citrique,
- acide malique,
- acide lactique,
- acide succinique.

II-1-2-Flavonoïdes :

POURRAT et al (1978) ont réalisé l'étude des flavonoïdes, après celle des anthocyanosides. Ils ont travaillé sur le résidu obtenu après fermentation (Cf, II-1-3). Le résidu est dissout dans du méthanol chlorhydrique à 1 %, puis est traité par de l'acétate d'éthyle qui permet d'extraire les hétérosides flavonoïdiques. Ces composés sont caractérisés par chromatographie descendante sur papier Wathman 3 MM, avec l'acide acétique à 15 % comme solvant de migration.

Les flavonoïdes identifiés sont :

- le 3-glucoside de quercétine,
- le 3-glucoside de myricétine,



quercétine : $R_1 = R_2 = -OH$
 $R_3 = -H$

myricétine : $R_1 = R_2 = R_3 = -OH$

II-1-3-Anthocyanes :

POURRAT et al (1978) ont eu l'idée de rechercher des anthocyanes dans les feuilles de *Vaccinium corymbosum* suite à l'observation suivante .

Les feuilles des différentes variétés de *Vaccinium corymbosum* prennent à l'automne une belle coloration rouge écarlate qui vire progressivement au rouge brique puis au marron. Cette couleur rouge pourrait être le signe de la présence d'anthocyanes.

En raison de l'abondance des feuilles, celles-ci sembleraient constituer une matière première intéressante pour l'extraction des glycosides d'anthocyanidols.

II-1-3-1-Identification des anthocyanidines :

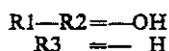
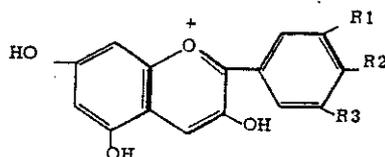
Les feuilles, récoltées au moment où leur coloration rouge semble maximale, sont séchées à l'air libre puis extraites par le méthanol à ébullition. La solution extractive est filtrée, évaporée à sec, puis reprise par de l'eau. Cette solution aqueuse est ensuite purifiée par fermentation selon la technique de POURRAT (1966). La fermentation dure environ 10 jours, et après filtration puis évaporation, on constate que le poids du résidu a diminué de 10 %. Une partie de ce résidu est hydrolysée puis extraite par du n-butanol. L'autre partie sert à l'identification des flavonoïdes (Cf II-1-2).

Les anthocyanidines sont caractérisées par 2 séries de chromatographies sur couche mince de cellulose MN 300 F en employant comme solvant de migration le mélange de Forestal et l'acide acétique à 60%. Mélange de Forestal : Eau - Acide acétique - HCl concentré (10-30-3).

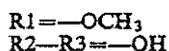
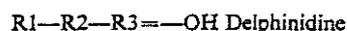
Les 4 génines suivantes sont mises en évidence :

- la cyanidine, majoritaire,
- la pétunidine,
- la delphinidine,
- la malvidine.

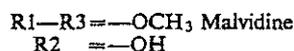
Ces génines sont les mêmes que celles trouvées dans les baies de *Vaccinium myrtillus*.



Cyanidine



Pétunidine



II-1-3-2-Identification des sucres :

Elle est réalisée à partir de la solution d'hydrolyse, privée d'HCl par passage sur Amberlite IR 45 / OH. Cette solution est étudiée par chromatographie sur plaque par rapport à des témoins.

Un seul sucre, le glucose, a été mis en évidence.

II-2-ETUDE DES BAIES :

II-2-1-Minéraux :

Concernant les éléments minéraux, à notre connaissance, aucune étude n'a été rapportée à ce jour.

II-2-2-Vitamines :

- Vitamine C :

PARIS et MOYSE (1971) ont signalé sa présence.

L'étude de POURRAT (1977) sur différentes variétés de *Vaccinium corymbosum* et sur *Vaccinium myrtillus*, a permis de mettre en évidence un taux de vitamine C supérieur chez *Vaccinium corymbosum* que chez *Vaccinium myrtillus*. Ce taux peut varier de 1 à 30 mg pour 100 g de fruits frais, et il augmente lors de la maturation du fruit. Les auteurs de cet article ont donc constaté que plus le fruit est mûr, plus il est riche en vitamine C.

- Vitamine A :

PARIS et MOYSE (1971) cite la vitamine A dans la composition chimique des baies de *Vaccinium corymbosum* mais ne précisent pas de taux.

II-2-3-Acides organiques :

Les acides quinique, tartrique, citrique, malique, lactique et succinique sont identifiés dans les fruits de *Vaccinium corymbosum* par POURRAT (1973).

II-2-4-Substances volatiles :

HIRVI et HONKANEN (1983) ont étudié la composition en substances volatiles des fruits de 3 espèces de myrtilles : *Vaccinium myrtillus*, *Vaccinium corymbosum*, *Vaccinium uliginosum*.

L'analyse a été réalisée, à l'aide d'un appareil combinant la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse, sur les jus de ces myrtilles. Nous ne nous intéresserons qu'aux résultats de *Vaccinium myrtillus* et de *Vaccinium corymbosum*.

Le tableau N°7 regroupe les substances volatiles identifiées dans les jus de *Vaccinium myrtillus* et de *Vaccinium corymbosum* ainsi que leur concentration approximative.

N.B : + : substance à l'état de traces, non dosable.

— : substance non identifiée.

COMPOSES	Concentration (mg/kg)		COMPOSES	Concentration (mg/kg)	
	<i>Vaccinium myrtillus</i>	<i>vaccinium corymbosum</i>		<i>Vaccinium myrtillus</i>	<i>vaccinium corymbosum</i>
TERPENES			COMPOSES AROMATIQUES		
α -Pinene	-	+	Benzyl alcool	0,080	0,080
Myrcene	-	+	2-Phenylethanol	0,020	0,030
Limonene	+	+	3-Phenylpropan-1-ol	0,003	+
Caryophyllene	-	+	<i>trans</i> -Cinnamylalcool	+	0,030
ALCOOLS			Guaiacol	-	-
Butan-1-ol	0,001	0,016	Phenol	0,030	0,060
Butan-2-ol	0,010	0,013	p-Cresol	0,001	-
2-Methylbutan-1-ol	+	-	Pyrocatechol	-	-
3-Methylbutan-1-ol	-	-	3-Methoxy-5- vinylphenol	+	+
Pentan-1-ol	0,050	0,020	4-Vinylphenol	0,010	0,070
1-Penten-3-ol	-	+	Thymol	-	+
Hexan-1-ol	0,020	0,070	Eugenol	0,010	0,012
<i>cis</i> -3-Hexan-1-ol	0,060	0,050	Isoeugenol	+	+
<i>trans</i> -2-Hexen-1-ol	0,010	0,020	Myristicine	-	+
Octan-1-ol	-	+	Benzaldehyde	+	+
Linalool	0,004	0,050	Phenylacetaldehyde	0,003	-
Nonan-1-ol	-	+	<i>trans</i> -Cinnamaldehyde	+	+
α -Terpineol	0,15	0,020	Vanillin	0,015	0,010
Myrcenol	-	-	Methyl salicylate	0,001	-
Nerol	0,002	+	2-Phenylethyl formate	0,002	-
Citronellol	0,001	0,010	2-Phenylethyl acetate	+	-
Geraniol	+	0,030		-----	-----
Hydroxycitronellol	-	0,045		0,175	0,292
Farnesol	-	0,040			
	-----	-----	ESTERS		
	0,173	0,384	Hexyl acetate	-	+
COMPOSES CARBONES			<i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	+	-
Hexanal	-	+	<i>trans</i> -2-Hexenylbutyrate	-	+
<i>Trans</i> -2-Hexanal	0,06	0,020	Methyl 2-hydroxy-3- methylbutanoate	0,020	-
Acetoin	+	-	Methyl 3-hydroxy-3- methylbutanoate	+	-
Nonanal	+	-	Ethyl 2-hydroxy-3- methylbutanoate	+	-
	-----	-----	Ethyl 3-hydroxy-3- methylbutanoate	0,010	-
	0,06	0,020		-----	
ACIDES				0,030	
Acide acetique	0,32	0,70			
Acide butanoique	0,13	0,010			
Acide 2-Methylbutanoiq.	0,060	0,050			
Acide pentanoique	-	-			
Acide hexanoique	0,040	0,050			
Acide <i>trans</i> -2-hexenoiq.	0,030	-			
	-----	-----			
	0,580	0,810			

Tableau N°7

D'après ces résultats, les auteurs ont déduit que *Vaccinium myrtillus* et *Vaccinium corymbosum* contiennent à peu près les mêmes substances volatiles mais dans des proportions variables. La substance majoritaire dans les 2 espèces de myrtille est l'alcool benzylique, avec une concentration de 0.080 mg par kg de fruits.

Cette étude a permis également de différencier chimiquement *Vaccinium myrtillus* de *Vaccinium corymbosum*.

En effet, l'espèce *myrtillus* contient 2 esters : le méthyl-2 hydroxy-3 méthylbutanoate et l'éthyl-3 hydroxy-3 méthylbutanoate, que l'on ne retrouve pas dans l'espèce *corymbosum*.

A l'inverse, seul *Vaccinium corymbosum* possède les terpènes : géraniol hydroxycitronellol et farnésol.

II-2-5-Les anthocyanes :

Comme pour les baies de *Vaccinium myrtillus*, la teneur en anthocyanosides des baies de *Vaccinium corymbosum* est influencée par leur degré de maturité.

POURRAT (1973) a constaté que, pour les baies de *Vaccinium corymbosum*, seuls l'épiderme et quelques assises de cellules sous-épidermiques sont vivement colorés, la pulpe étant blanche. Les anthocyanes paraissent absents de cette pulpe "sans couleur". Cependant, dès que le fruit est écrasé, il apparaît rapidement une coloration d'abord rose puis rouge, indiquant la formation d'anthocyanes.

POURRAT et al (1977) ont montré qu'en fait, la pulpe des baies de *Vaccinium corymbosum* contient des leucoanthocyanosides, qui se transforment quantitativement en anthocyanosides après broyage. Ils ont également indiqué qu'un tiers des anthocyanes totaux est contenu dans cette dernière, et que les deux autres tiers sont dans l'épiderme.

La composition et la teneur en anthocyanes des baies de *Vaccinium corymbosum* ont été étudiées dans de nombreux travaux. Chronologiquement, nous trouvons :

- BALLINGER et al (1970) ont évalué la teneur en anthocyanes des baies de *Vaccinium corymbosum* variété "croatan".

Ils ont détecté 15 monoglycosides, formés à partir de 3 sucres : arabinose, galactose et glucose, et 5 génines : delphinidine, pétunidine, pélargonidine, malvidine, et cyanidine. Des diglycosides n'ont pas été détectés.

Les anthocyanes majoritaires sont dans l'ordre décroissant : le malvidol-3-galactoside, le delphinidol-3-galactoside, le delphinidol-3-arabinoside, le pétunidol-3-galactoside, le pétunidol-3-arabinoside et le malvidol-3-arabinoside.

- En 1972, BALLINGER et al ont à nouveau réalisé une étude sur des anthocyanes d'un hybride à fruit rose de *Vaccinium corymbosum*. Ils en ont déduit que la composition en anthocyanes de cette variété est identique à celle de la variété "croatan". Par contre, les teneurs des différents anthocyanosides de cette variété hybride sont plus faibles. Elles varient de 0,025 % pour la variété hybride à 0,49 % pour la variété "croatan".

- Un an plus tard, POURRAT et al (1973) ont démontré par chromatographie couche mince que les anthocyanes rencontrés chez *Vaccinium corymbosum* sont identiques à ceux trouvés chez *Vaccinium myrtillus*. Ce sont tous des monoglycosides de delphinidol, pétunidol, pélargonidol, malvidol et cyanidol. Ils n'ont pas mis en évidence de diglycosides.

Leur rendement d'extraction a été de 0,35 à 0,40 %.

- Cette même année, MAKUS et al (1973) ont identifié les 15 anthocyanes à partir de *Vaccinium corymbosum* variété "Wolcott". Ils ont signalé que 40 % des anthocyanes totaux des fruits non mûrs sont représentés par le cyanidol-3-glucoside et le cyanidol-3-galactoside, alors que dans les fruits très mûrs, 60 % des anthocyanes totaux sont constitués de malvidol-3-glucoside et le malvidol-3-galactoside.

Donc, les teneurs de chaque anthocyanoside varient en fonction du stade de maturité des fruits.

D'après ces auteurs, les glucosides représentent 47 à 52 % des anthocyanes totaux, les galactosides : 20 à 35 % et les arabinosides : 18 à 28 %. Ceci quelque soit le stade de maturité des fruits.

- Par la suite, d'autres études ont confirmé la présence des 15 anthocyanosides chez *Vaccinium corymbosum*.

BALLINGTON (1987) a utilisé la chromatographie liquide haute performance pour identifier et comparer les différents pourcentages en anthocyanes, aglycones et sucres de plusieurs variétés de myrtilles.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 8 et 9.

Le tableau N°8 correspond au pourcentage de chaque anthocyane par rapport aux anthocyanes totaux, dans plusieurs variétés de fruits de *Vaccinium corymbosum* (BALLINGTON (1987)).

	D- Gal	D- Glu	C- Gal	D- Arab	C- Glu	Pt- Gal	C- Arab	Pt- Glu	Pe- Gal	Pt- Arab	Pe- Glu	Mal- Gal	Pe- Arab	Mal- Gluc	Mal- Arab	Unk- now n
Blue - chip	17,4	0,8	1,9	9,3	0,2	13,2	0,8	0,5	1,0	5,8	0,2	30, 8	0,2	1,6	15,8	0,5
Blue crop	6,4	3,6	0,8	3,9	0,8	4,8	0,7	3,8	1,1	2,8	0,7	24,9	0,0	16,2	17,0	12,5
Blue - jay	14,1	1,1	3,3	7,2	0,8	13,1	0,8	0,9	2,9	5,5	0,4	32,6	0,7	1,7	14,9	0,0
Cro a- tan	14,9	2,5	3,7	7,5	0,7	9,8	1,5	1,7	1,9	4,5	1,6	23,1	0,3	3,9	11,9	10,5
Jer sey	12,9	7,6	2,1	8,1	1,2	8,8	0,9	6,9	1,8	4,7	0,8	17,7	0,0	13,7	11,4	1,4
Spa r- tan	8,6	6,1	1,3	5,3	1,1	6,1	0,6	5,8	0,6	3,1	1,2	18,7	0,2	15,3	11,5	14,5
Wol cott	9,1	8,9	2,5	6,7	2,4	5,0	1,7	7,6	0,8	3,1	1,4	11,5	0,2	14,4	7,6	17,1

Tableau N° 8

N.B : D : delphinidol ; C : cyanidol ; Pt : pétunidol ; Pe : péonidol ; Mal : malvidol.
Gal : galactose ; Glu : glucose ; Arab : arabinose

Pour toutes les variétés l'anthocyane majoritaire est le malvidol-3-galactoside sauf pour la variété Wolcott ou il s'agit du malvidol-3-glucoside. Donc à chaque variété correspond pour chaque anthocyane, un pourcentage qui lui est propre. Ce pourcentage varie en fonction du degré de maturation, du lieu de récolte.

Le tableau N°9 correspond au pourcentage des génines et des sucres de plusieurs variétés de *Vaccinium corymbosum*.

	Génines (%)					Sucres (%)		
	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Galactose	Glucose	Arabinose
<i>V. Corymbosum</i>								
Bluechip	27,5	2,9	19,5	1,4	48,2	64,5	3,3	31,9
Bluecrop	13,9	2,3	11,4	1,8	58,1	38,0	25,1	24,4
Bluejay	22,4	4,9	19,5	4,0	49,2	66,0	4,9	29,1
Croatan	24,9	5,9	16,0	3,8	38,9	53,4	10,4	25,7
Jersey	28,6	4,2	20,4	2,6	42,8	43,3	30,2	25,1
Spartan	20,0	3,0	15,0	2,0	45,5	35,3	29,5	20,7
Wolcott	27,4	6,6	15,7	2,4	33,5	28,9	34,7	19,3

Tableau N°9

La génine majoritaire est la malvidine pour toutes les variétés, et le sucre majoritaire est le galactose.

En conclusion, *Vaccinium corymbosum* contient 15 anthocyanes provenant de la combinaison de 5 génines : malvidine, cyanidine, delphinidine, pétunidine, péonidine et de 3 sucres : galactose, arabinose, glucose. Ces anthocyanes sont les mêmes que ceux trouvés chez *Vaccinium myrtillus*.

Leur teneur respective varie en fonction de la variété, de la maturité du fruit et du lieu de récolte.

III-COMPOSITION CHIMIQUE DE VACCINIUM ANGUSTIFOLIUM :

III-1-ETUDE DES FEUILLES :

Actuellement, concernant la composition chimique des feuilles de *Vaccinium angustifolium*, très peu d'études ont été faites.

Une seule étude concernant les minéraux dans les feuilles de *Vaccinium angustifolium*, a été recensée.

Eléments minéraux :

Dans le but d'étudier à long terme l'impact des polluants dans les milieux boréaux, un travail portant sur la composition des minéraux dans les feuilles de *Vaccinium angustifolium*, a été réalisé par SHEPPARD (1991).

Afin de connaître les éventuelles accumulations en minéraux ou en métaux lourds, les auteurs ont déterminé les concentrations de 26 éléments minéraux dans les feuilles de *Vaccinium angustifolium* récoltées sur des sites différents. Pour déterminer l'effet sur les concentrations foliaires, des mesures et diverses caractérisations des sols ont été également établies sur l'ensemble des sites.

Le tableau N°10 regroupe les résultats concernant les concentrations moyennes de certains minéraux dans les feuilles sèches de *Vaccinium angustifolium*.

Les résultats sont exprimés en milligrammes par kg de matière sèche.

Miné raux	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Zn
Concen- -tration chez V. angusti	170	6300	6,3	104	3800	2200	500	990	1500	15,6

Tableau N°10

De cette expérimentation, les auteurs ont déduit deux points principaux :

- en général, la variation des concentrations en minéraux est reliée, au moins pour moitié, aux variations d'un site à l'autre.

- les concentrations minérales dans les plantes ne sont que faiblement reliées aux concentrations des sols pour ces mêmes minéraux. Par contre, le contenu en matière organique et d'autres propriétés du sol tel que le pH influencent la composition élémentaire des plantes.

Si l'on compare les concentrations minérales foliaires de cette étude et celles concernant *Vaccinium myrtillus*, on constate que les valeurs sont assez rapprochées.

Minéraux	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Zn
Concentration chez <i>V. angusti.</i>	170	6300	6,3	104	3800	2200	1500	990	1500	15,6
Concentration chez <i>V. myrtillus</i>	141	6575	6,7	126	8200	1750	-	1012	-	205

Tableau N°11 : concentrations minérales des feuilles de *Vaccinium angustifolium* et de *Vaccinium myrtillus*.

III-2-ETUDE DES BAIES :

III-2-1-Eléments minéraux :

Dans le but de fournir des informations sur la composition nutritionnelle des baies de *Vaccinium angustifolium*, BUSHWAY (1983) a réalisé une étude des minéraux sur 10 lots de baies récoltées dans les contrées du Maine (Etats-Unis). Les résultats sont exprimés en mg d'éléments pour 100 g de baies fraîches dans le tableau n° 12.

Minéraux (mg/100 g)

	Ca	K	Mg	P	Al	B	Cu	Fe	Mn	Na	Zn
c	15,1-35,2	56,1-79,9	5,92-10,6	9,20-15,6	0,14-0,60	0,08-0,14	0,03-0,06	0,15-0,57	1,19-3,91	0,11-0,20	0,06-0,13
d	21,2±6,0	68,4±8,7	8,15±1,4	12,3±2,1	0,30±0,13	0,10±0,02	0,04±0,10	0,31±0,12	2,56±0,10	0,14±0,03	0,10±0,02

Tableau N°12 :

c : Valeur minimale et maximale obtenue à partir de 3 analyses différentes sur les 10 lots.

d : Moyenne des 3 dosages réalisés sur les 10 lots.

Pour pouvoir comparer ces valeurs à celles trouvées dans la bibliographie de *Vaccinium myrtillus*, nous avons exprimé les résultats en mg d'éléments par kg de fruits déshydratés (Tableau N°13). Pour cela, nous avons considéré que la teneur en eau des fruits était de 85 %, teneur moyenne indiquée précédemment. (cf I-2-1).

Miné- raux	Al	B	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	Mn	Zn
<i>V. ang.</i>	20	6,6	1413	2,6	20,6	4560	543	9,33	820	170,6	6,6
<i>V. myrt.</i>	57,2	-	1622	8	52,2	8900	907	-	1575	-	24,7

Tableau N°13 : Taux des minéraux des baies de *Vaccinium angustifolium* et de *Vaccinium myrtillus* exprimés en mg / kg de matière sèche.

Les teneurs en minéraux des baies de *Vaccinium myrtillus* sont supérieures à celles de *Vaccinium angustifolium* (jusqu'à 3 fois supérieur pour le zinc).

III-2-2-Vitamines :

Dans la même étude que celle des minéraux, BUSHWAY (1983) a également déterminé les concentrations vitaminiques des baies.

Les résultats sont exprimés en microgrammes ou milligrammes pour 100 g de baies fraîches dans le tableau N°14.

	Vitamine PP (mg / 100 g)	Vitamine B2 (ug / 100 g)	Vitamine B1 (ug / 100 g)	Vitamine C (mg / 100 g)	Vitamine A (ug / 100 g)
Ecart	1.0-1.7	38.0-70.2	19.6-26.7	3.4-9.5	5.0-83.1
Moyenne	1.3±0.3	52.3±8.5	23.0±1.5	6.8±0.6	46.0±10.7

Tableau N°14

Les auteurs ont déduit de ces résultats, qu'une portion de 100 g de baies fraîches de *Vaccinium angustifolium* fournit environ 7 % de la ration quotidienne recommandée en vitamine PP, 3 % de celle en vitamine B2, 2 % de celle en vitamine B1, 11 % de celle en vitamine C, et 2 % de celle en vitamine A.

Ces auteurs ont ajouté qu'en partant de baies non congelées, les résultats devraient être sensiblement supérieurs étant donné la fragilité des vitamines, et en particulier de la vitamine C, à la congélation.

La faible teneur en sodium de ces baies en fait également un aliment de choix dans les régimes hyposodés.

Vaccinium angustifolium constitue donc une source nutritionnelle non négligeable pour ses vitamines.

III-2-3-Anthocyanes :

Une étude réalisée dans le nord-est des Etats-Unis par FRANCIS et al (1966) a permis de mettre en évidence les anthocyanosides contenus dans les baies de *Vaccinium angustifolium*.

Les anthocyanes des baies ont été extraits par du méthanol chlorhydrique à 1 %.

Pour l'étude des aglycones, une hydrolyse acide avec de l'acide chlorhydrique 2N a été réalisée. Puis les aglycones sont récupérés par de l'alcool amylique.

Pour les sucres, la solution utilisée pour les aglycones est extraite par du di-n-octylméthylamine.

La séparation des différents composants a été faite par chromatographie couche mince.

5 aglycones et 3 sucres ont été mis en évidence :

- aglycones : delphinidine, pétunidine, malvidine, péonidine, cyanidine.
- sucres : glucose, galactose, arabinose.

Les 15 pigments anthocyaniques dus à la combinaison des 5 aglycones et des 3 sucres, sont des monoglycosides. Quelques diglycosides ont été détectés mais en quantités trop faibles pour être dosés.

Les auteurs ont noté que les anthocyanes majoritaires sont dans l'ordre décroissant, les glucosides d'anthocyanes puis les galactosides, et enfin les arabinosides.

En conclusion, les baies de *Vaccinium angustifolium*, possèdent les 15 mêmes anthocyanosides que les baies de *Vaccinium myrtillus*.

Cependant, d'après l'étude de SIMARD en 1980 (cf I-2-9-2-b), il semblerait que le jus de *Vaccinium angustifolium* soit, sur le plan quantitatif, nettement plus riche en anthocyanes que celui de *Vaccinium myrtillus*.

C-PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES DE VACCINIUM MYRTILLUS

I-PROPRIETES DES FEUILLES :

Bien que la feuille de myrtille ne soit pas la partie la plus utilisée en phytothérapie, elle possède néanmoins quelques propriétés intéressantes.

I-1-PROPRIETE HYPOGLYCEMIANTE :

I-1-1-Etude :

Cette propriété a été démontrée par l'étude de DE LOS ANGELES et al (1982) (GAULT (1985)).

Les animaux étudiés sont soit normoglycémiques, soit rendus diabétiques par l'alloxane ou par une surcharge en glucose. Leur glycémie est mesurée après administration de diverses solutions obtenues à partir des feuilles de myrtille :

- administration d'une infusion vraie à l'eau distillée à la dose de 10 g / kg :

Elle provoque chez les animaux hyperglycémiques un abaissement de 25 % de la glycémie, abaissement qui disparaît lors de l'arrêt du traitement.

Cette infusion ne montre aucun effet sur les animaux normoglycémiques.

- administration d'un extrait alcoolique de poudre de feuille à la dose de 10 g / kg : cet extrait semble plus actif sur les animaux normoglycémiques, mais aussi sur les animaux diabétiques.

- administration d'un extrait aqueux précipité par l'acétone, à la dose de 2,5 g / kg : cet extrait provoque une diminution de 20 à 25 % de la glycémie chez les animaux hyperglycémiques.

Si cet extrait est repris par l'acide chlorhydrique puis est à nouveau précipité par l'acétone, la diminution de la glycémie est alors de 40 à 45 %.

I-1-2-Conclusion :

Les feuilles de myrtilles sont douées d'une activité antidiabétique. Le ou les principes actifs responsables de cette activité sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau, et ils sont facilement hydrolysables.

I-2-PROPRIETE ANTISEPTIQUE URINAIRE :

Elle serait due à la présence éventuelle d'arbutoside, libérant dans l'organisme de l'hydroquinone sous l'action de l'arbutase (GARNIER 1961).

I-3-PROPRIETES ASTRINGENTE ET ANTIDIARRHEIQUE :

Ces propriétés seraient dues à la présence de tanins dans les feuilles (DELAVEAU 1980).

I-4-PROPRIETE ANTIFONGIQUE :

La présence dans les parties vertes de la plante d'un facteur antifongique actif sur "*Fusarium nivale*" a été signalée par DELAVEAU (1980).

II-PROPRIETES DES BAIES :

II-1-PROPRIETES DES ANTHOCYANES :

Les propriétés pharmacologiques des baies de myrtille découlent principalement de la richesse des baies en anthocyanosides.

Parmi ces propriétés, certaines sont reconnues et appliquées en thérapeutique, d'autres sont encore au stade d'étude.

II-1-1-Activité vitaminique P :

La myrtille est utilisée en thérapeutique pour son activité vitaminique P. En effet, les baies de myrtille ont une action bénéfique sur la microcirculation, en renforçant la résistance des capillaires et en diminuant leur perméabilité.

a) Action sur la perméabilité vasculaire :

POURRAT et al (1967) ont utilisé le test au chloroforme pour démontrer cette action. Ils ont sélectionné des animaux carencés auxquels ils ont injecté, par voie intraveineuse, du bleu trypan. Ce dernier permet de visualiser la fuite du plasma, du sang circulant vers les tissus.

Un coton de chloroforme est appliqué sur la peau, créant ainsi une irritation, et par conséquent, une hyperperméabilité vasculaire.

Le temps écoulé entre le moment de l'application du coton enduit de chloroforme et celui de l'apparition d'une tache bleue à l'endroit irrité est raccourci chez l'animal carencé. Il est par contre augmenté après l'administration d'anthocyanosides de myrtille.

Les anthocyanes permettent donc de réduire la perméabilité vasculaire.

b) Action sur la résistance vasculaire :

La méthode d'appréciation consiste à mesurer la valeur de la dépression qu'il est nécessaire d'appliquer à l'aide d'une ventouse, pour obtenir la rupture des capillaires et donc l'apparition de pétéchies.

POURRAT (1967), grâce à une étude chez le rat carencé, a permis d'attribuer aux anthocyanosides de myrtille un effet protecteur vis à vis de la fragilité des vaisseaux. Cet effet est même supérieur à celui obtenu avec d'autres facteurs vitaminiques P, tel que l'hespéridine, à des doses identiques de 200 mg / kg par voie intrapéritonéale.

c) Action sur la perméabilité de la barrière hématoencéphalique

Différentes études ont été réalisées dans le but de mettre en évidence la capacité des anthocyanosides de myrtille à réduire l'hyperperméabilité des vaisseaux cérébraux. Ceux-ci sont en effet morphologiquement différents des vaisseaux des autres parties du corps, et possèdent des propriétés de perméabilité particulières.

Les travaux de ROBERT (1979) et DETRE (1986) ont démontré que l'activité des anthocyanes de myrtille apparaît plus importante au niveau de la barrière hématoencéphalique qu'au niveau des vaisseaux de la peau et de l'aorte.

En effet, le traitement par les anthocyanes permet d'obtenir une réduction de seulement 20 % de l'hyperperméabilité des vaisseaux de la peau, alors qu'elle est de 40 % au niveau de l'aorte, et de presque 100 % au niveau du cerveau.

II-1-2-Action des anthocyanosides sur la vision nocturne :

ROUHER et al (1964) ont étudié l'action des anthocyanosides sur des centaines de sujets héméralopes ou myopes se plaignant d'une mauvaise vision nocturne. Ces sujets ont reçu un traitement prolongé à la dose de 10 à 400 mg d'anthocyanosides par jour.

70 % d'entre eux ont éprouvé une amélioration subjective très nette de leur acuité visuelle nocturne, une sensation d'élargissement du champ visuel, et surtout une plus grande facilité d'adaptation après l'éblouissement des croisements automobiles.

SOLE et al (1984) ont observé une augmentation d'environ 20 % de l'acuité visuelle photopique chez des sujets myopes ou héméralopes traités par 800 mg / jour de chlorure de cyanosides pendant un mois.

Par conséquent, les anthocyanosides améliorent la vision nocturne (scotopique) et crépusculaire (mésopique). Ils agissent au niveau même de la rétine en favorisant la régénérescence du pourpre rétinien. (POURRAT 1967).

De nombreuses études ont permis de mettre en évidence différents mécanismes d'action. Notamment (TRONCHE (1991)) :

- une action protectrice vis à vis du collagène vasculaire selon MISKULIN et al (1984),
- une accélération de la cinétique de restauration de la rhodopsine (ou pourpre rétinien). (ALFIERI et al (1969)),
- une augmentation des activités enzymatiques rétiniennes du métabolisme des glucides selon CLUZEL et al (1970).

II-1-3-Action sur les fonctions plaquettaires :

a) Expérimentation "in vitro" :

MORAZZONI et al (1990) ont réalisé des expérimentations sur des plasmas préparés à partir de sang de lapins. Ils ont mesuré les variations de densité optique que subit une suspension plaquettaire :

- d'une part, après administration de produits agrégants seuls : collagène, acide arachidonique et adénosine diphosphate.
- d'autre part, après administration de ces mêmes produits agrégants mais en présence d'inhibiteurs de l'agrégation : anthocyanosides de myrtille et en référence l'acide acétylsalicylique et le dipyridamole.

Si l'agrégation plaquettaire a eu lieu, elle entraîne une clarification de la suspension.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence un effet antiagrégant plaquettaire "in-vitro" des anthocyanosides de myrtille.

Cet effet est comparable à celui du dipyridamole (médicament connu et utilisé pour son action antiagrégante plaquettaire (VIDAL 1993)), mais est inférieur à celui de l'acide acétylsalicylique .

Ce phénomène a été confirmé par ZARAGOZA et al (1985). Ils ont même constaté que l'effet inhibiteur de l'agrégation des anthocyanosides de myrtille (à la dose de 30 mg par ml) est supérieur à celui de la ticlopidine (0,75 mg par ml) lors d'une induction par l'adrénaline. La ticlopidine est douée d'une action antiagrégante plaquettaire due à des propriétés inhibitrices au niveau de certaines fonctions plaquettaires : diminution de l'adhésivité des plaquettes et inhibition de l'agrégation à l'adénosine. (VIDAL 1993).

b) Expérimentation "in-vivo" :

MORAZZONI et al (1990) ont testé l'activité des anthocyanosides de myrtille sur le temps de saignement des rats.

Les anthocyanosides sont administrés par voie orale, à la dose de 100 mg par kg. L'association acide acétylsalicylique et dipyridamole (50 + 25 mg / kg *per os*) est utilisée comme produit de référence.

Les résultats montrent que les anthocyanosides de myrtille allongent nettement le temps de saignement. L'effet se maintient pendant 24 heures et les valeurs normales sont atteintes après 48 heures.

On note les mêmes effets avec l'association de référence.

Ainsi, selon de nombreux auteurs dont MORAZZONI (1990), les anthocyanosides de *Vaccinium myrtillus*, du fait de leurs propriétés et des effets observés "*in-vitro*" et "*in-vivo*", font partie des substances capables de s'imposer comme protecteur vasculaire et comme agent antitrombotiques et antiathérogènes.

Ces dérivés sont d'autant plus intéressants qu'ils n'ont pas d'effets secondaires.

II-1-4-Action antioedémateuse :

LIETTI et al (1976) ont constaté deux phénomènes après expérimentation sur des rats :

- d'une part, les anthocyanosides ont une action antioedémateuse par voie orale, car ils permettent une réduction de 45 % de l'oedème après administration de 200 mg / kg *per os* d'anthocyanosides.

- d'autre part ils ont une action antioedémateuse locale. L'application sur l'oedème d'une solution éthanolique à 70 % contenant 1 % d'anthocyanosides, pendant 60 secondes, entraîne une diminution de 39 % de l'oedème.

II-1-5-Actions cicatrisante et antiulcéreuse :

a) Action cicatrisante :

CRISTONI et al (1987) ont démontré une action cicatrisante par voie locale des anthocyanosides de *Vaccinium myrtillus*.

b) Action antiulcéreuse :

CRISTONI et al en 1987 ont observé une action antiulcéreuse des anthocyanosides sur des ulcères d'origines différentes. Ils ont comparé les effets des anthocyanosides à ceux induits par l'administration de cimétidine (molécule antiulcéreuse par antagonisme des récepteurs H₂ à l'histamine et par inhibition de la sécrétion acide maximale (VIDAL 1993)).

Dans tous les cas, ils ont observé une activité antiulcéreuse dose-dépendante.

- ulcère par ligature pylorique.
 - * diminution de 74 % de l'index d'ulcération avec une dose de 100 mg / kg d'anthocyanosides.
 - * diminution de seulement 28 % avec une dose de 100 mg par kg de cimétidine.
- ulcère à la réserpine.
 - * diminution de 81 % de l'index d'ulcération avec 100 mg / kg d'anthocyanosides.
 - * la cimétidine est inactive à la dose de 100 mg / kg.
- ulcère à la phénylbutazone.
 - * diminution de 63 % de l'index d'ulcération avec 200 mg / kg d'anthocyanosides.
 - * diminution de 71 % avec 80 mg / kg de cimétidine.
- ulcère à l'acide acétique.
 - * accélération significative de la cicatrisation de l'ulcère aussi bien avec les anthocyanosides qu'avec la cimétidine.

Cette étude a montré que les anthocyanosides de myrtille possèdent une forte activité antiulcéreuse préventive et curative. En effet, les observations ont été faites dans les cas où le traitement est donné avant la formation de l'ulcère (ligature de pylore, réserpine, phénylbutazone), mais également dans les cas où le traitement est donné après l'établissement des lésions (acide acétique).

II-1-6-Autres propriétés des anthocyanosides (POURRAT 1967) :a) action sur la pression artérielle :

L'injection intraveineuse de glycosides d'anthocyanes à la dose de 100 à 200 mg / kg , peut entraîner une légère hypotension fugace, alors que par voie orale ou voie intrapéritonéale cet effet n'est pas observé. Ce phénomène d'hypotension peut donc s'expliquer par le mode d'administration particulier.

b) action diurétique :

GALLI (1920) a mis en évidence, chez le lapin, un pouvoir diurétique des glycosides d'anthocyanes, après injection intraveineuse de 25 mg / kg. L'élimination de l'urée serait du même ordre que celle produite par la théophylline (POURRAT (1967)).

c) action sur le coeur :

Les anthocyanosides auraient, selon GALLI (POURRAT 1967) une faible action vasodilatatrice (expérience réalisée sur le coeur isolé de lapin) (POURRAT (1967)).

d) action sur le système nerveux central :

Les anthocyanosides présentent une action sédative, plus particulièrement marquée vis à vis de l'action hypnotique du pentobarbital chez la souris et le rat.

II-2-AUTRES PROPRIETES DES BAIES :

II-2-1-Actions astringente et antidiarrhéique :

Les baies sèches ont des propriétés astringente et antidiarrhéique dûes à la présence de tanins : 6 à 12 % de la drogue sèche (PARIS 1971). Par contre, les baies fraîches auraient plutôt un effet purgatif dû à l'action irritante des acides qu'elles contiennent.

II-2-2-Action antimicrobienne :

BENIGNI et al (1962) ont étudié cette propriété en testant des extraits aqueux et hydroalcooliques de baies de myrtille sur des cultures de Staphylocoque et d'*Escherichia Coli* (TRONCHE (1991)). Ils ont constaté que les extraits hydroalcooliques sont moins actifs que les extraits aqueux, et que l'activité de ces derniers est encore supérieure après traitement en milieu acide ou après chauffage.

PARIS (1971) cite la propriété antimicrobienne des baies de myrtille vis à vis des bactéries intestinales pathogènes.

III- CONCLUSION SUR LES PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES DE VACCINIUM MYRTILLUS.

A l'heure actuelle, les baies et les feuilles de *Vaccinium myrtillus* sont les deux drogues utilisées en phytothérapie.

Les baies de myrtille sauvage, grâce à leur richesse en anthocyanes sont utilisées en thérapeutique pour :

- leur action vitaminique P, action bénéfique sur les troubles de la fragilité capillaire et les symptômes de l'insuffisance veino-lymphatique, dans les maladies artérielles (artérite, athérosclérose...) et les maladies veineuses (jambes lourdes, varices, séquelles de phlébites...) (BRUNETON 1987).

- leur action sur la régénérescence du pourpre rétinien dans les pathologies oculaires telles que l'héméralopie, les myopies évolutives ou dégénératives.

En phytothérapie, les baies sèches sont décrites comme étant anitdiarrhéiques, antiseptiques et astringentes, les feuilles comme diurétiques, désinfectantes de l'appareil urinaire et antidiabétiques (POLETTI 1982).

Cependant, les indications de *Vaccinium myrtillus* semblent pouvoir être élargies. En effet, de nombreuses études ont rapporté des actions très intéressantes dans des domaines très variés : action antiulcéreuse, action antiagrégante plaquettaire, action antioedémateuse.

La myrtille sauvage pourrait donc à l'avenir, être utilisée dans d'autres domaines thérapeutiques que ceux actuellement décrits.

D-INTERETS THERAPEUTIQUES DES ELEMENTS MINERAUX :

On distingue deux sortes d'éléments minéraux, d'une part les oligoéléments appelés microéléments ou éléments traces, d'autre part les éléments majeurs ou macroéléments.

Les macroéléments sont en proportions importantes dans l'organisme (de l'ordre de plusieurs milligrammes par kilogramme de poids corporel) : le sodium (Na), le potassium (K), le phosphore (P), le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le soufre (S).

Les oligoéléments (CHAPPUIS 1991) constituent une classe de nutriments dont la définition ne repose ni sur des propriétés chimiques ni sur des propriétés biologiques homogènes. Leur définition est avant tout analytique par opposition aux éléments chimiques majeurs du corps humain, les oligoéléments étant présents à une teneur inférieure à 1 mg / kg de poids corporel. Parmi eux se trouvent, le fer (Fe), le manganèse (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le chlore (Cl), le cobalt (Co), le sélénium (Se), l'iode (I), et le bore (B). Nous nous intéresserons plus particulièrement à ceux-ci.

I-GENERALITES SUR LES OLIGOELEMENTS (CHAPPUIS 1991) :

I-1-ESSENTIALITE DES OLIGOELEMENTS :

Les oligoéléments essentiels sont ceux qui répondent aux critères suivants :

- être présents dans les tissus vivants à une concentration relativement constante.
- provoquer, par leur retrait de l'organisme, des anomalies structurelles et physiologiques voisines dans plusieurs espèces.
- prévenir ou guérir ces troubles par l'apport du seul élément.

Les oligoéléments peuvent d'ailleurs être classés en fonction de leur essentialité :

- oligoéléments essentiels : Iode, Fer, Cuivre, Zinc, Sélénium, Chrome, Molybdène, Fluor.
- oligoéléments essentiels à faible risque de carence : Manganèse, Silicium, Nickel, Cobalt.
- oligoéléments ultra-trace (risque très faible de carence) : Bore, Brome, Plomb, Cadmium, Lithium.

Par contre, une des particularités des oligoéléments est qu'ils peuvent tous provoquer des désordres importants lorsqu'ils sont apportés à des taux trop élevés dans l'alimentation humaine.

Il convient donc de ne jamais oublier que lorsque l'oligoélément est essentiel, l'absence comme l'apport massif sont léthaux.

I-2- ROLE DES OLIGOELEMENTS :

Les oligoéléments d'une part, possèdent, pour les métaux, des propriétés catalytiques notamment d'oxydoréduction, et d'autre part, étant donné leur faible teneur, sont des candidats idéaux pour être utilisés comme messagers et servir à la cellule d'indicateurs de l'état du milieu extérieur.

Ces deux fonctions : catalyseur et indicateur constituent la base de l'action des oligoéléments.

a) Rôle de cofacteurs d'enzymes :

Les métaux de transition possèdent une structure électronique très particulière qui leur permet d'accueillir des électrons sur des orbitales périphériques.

Ceci leur confère une propriété très importante, créée par la liaison du métal à la protéine, qui est la modification de la structure tertiaire de la protéine, donnant une forme opérationnelle à l'enzyme.

b) Rôle dans la structure de vitamines :

C'est le cas du cobalt complexé au sein du cycle corinique de la vitamine B12.

c) Rôle dans l'expression des signaux hormonaux :

Certains oligoéléments participent directement à la molécule d'hormone (iode dans les hormones thyroïdiennes), d'autres peuvent agir au niveau du récepteur hormonal en facilitant la fixation de l'hormone sur son récepteur.

d) Rôle dans les mécanismes de défense de l'organisme :

Un certain nombre d'oligoéléments (fer, zinc, silicium) participent à la défense immunitaire, en jouant un rôle dans l'expression et la transformation des cellules lymphoïdes grâce à des récepteur membranaires.

e) Rôle structural :

Bien qu'étant à l'état de trace, ils peuvent renforcer la solidité de certains tissus (fluor pour dents et les os, silicium pour les fibres de collagène).

I-3- BESOINS EN OLIGOELEMENTS :

Les oligoéléments, qui sont des corps chimiques simples, ne peuvent provenir que du milieu extérieur.

Notre alimentation devra donc en apporter une quantité suffisante pour assurer de façon optimum l'ensemble des fonctions biologiques dépendant de chaque élément.

Les apports recommandés sont ceux de l'Américan Board of Nutrition définissant le Recommended Dictary Allowance (RDA). Ils peuvent être définis comme des quantités moyennes de chacun des nutriments à fournir par personne et par jour pour satisfaire les besoins d'une population définie.

II-ETUDE DE QUELQUES OLIGOELEMENTS :

(UNDERWOOD (1971), SCOTT (1986), MASSE (1987), CHAPPUIS (1991)).

II-1- LE FER :

Le fer, bien que présent en très faible quantité dans l'organisme (0,005 % du poids corporel) joue un rôle essentiel dans de nombreuses fonctions biologiques. Il intervient dans la constitution de l'hémoglobine, de la myoglobine et d'enzymes jouant un rôle capital dans de nombreuses réactions métaboliques.

Son absorption se fait sous forme de fer ferreux (Fe^{2+}) qui sera transformé en fer ferrique (Fe^{3+}), sa forme utilisable. Les activateurs de l'absorption du fer sont l'acide ascorbique (ou vitamine C), et les tissus animaux (absorption du fer non hémérique est multiplié par 2 ou 3 quand on ajoute au repas des protéines d'origine animale).

Les réserves en fer de l'organisme se situent dans le foie, la rate et la moelle osseuse.

Les besoins de l'organisme sont de 3 à 10 mg / jour chez l'enfant et de 10 à 15 mg / jour chez l'adulte.

Ces besoins sont majorés dans 3 circonstances : le nourrisson en période de croissance, la femme enceinte ou allaitant, en cas d'hémorragies.

Carence ou toxicité :

- * la carence en fer conduit à une anémie, qui se traduit par une baisse du taux sanguin d'hémoglobine et donc une baisse des globules rouges dans le sang.
- * la toxicité apparaît vers une dose de 60 mg / kg de poids corporel et se manifeste par une atteinte hépatique.

II-2- LE MANGANESE :

Le manganèse apparaît comme un oligoélément dont l'activité catalytique est indispensable à de nombreuses fonctions vitales animales et végétales.

Son rôle d'activateur des enzymes du cycle de Krebs est essentiel pour l'organisme. Il intervient également de façon très importante dans la formation du squelette. Il agirait aussi sur la capacité de synthèse et la libération de l'insuline.

Enfin, le manganèse a été impliqué dans de nombreux métabolismes comme la coagulation, l'immunité, l'activité cérébrale et nerveuse, la reproduction.

Le manganèse se concentre particulièrement au niveau des os, des organes reproducteurs, du cerveau et du foie.

Les besoins de l'organisme sont estimés à 7,5 - 8 mg / jour.

Carence ou toxicité :

* des études expérimentales ont montré chez des animaux, qu'une carence en manganèse se traduit par un arrêt de la croissance, une fragilité et une malformation des os, des troubles de la reproduction (peut-être dûs à l'action freinatrice du manganèse sur la synthèse du cholestérol et des précurseurs des hormones sexuelles).

Un diabète insulino-dépendant et des troubles nerveux tels que l'épilepsie ont également été signalés.

* le manganèse est un élément très peu toxique. Si l'intoxication aiguë reste anecdotique, l'intoxication chronique est un peu plus courante.

Cependant, elle n'apparaîtrait qu'après ingestion de quantités importantes sur une longue période. La plus grande majorité des intoxications au manganèse se fait par voie aérienne, et a donc été décrite chez des ouvriers travaillant dans l'industrie métallurgique ou chez des mineurs.

La maladie débute par une phase psychiatrique proche de la schizophrénie appelée "folie manganique", puis évolue vers d'autres désordres neurologiques, touchant le système extrapyramidal et dont la clinique est proche de la maladie de Parkinson.

En oligothérapie, (PICARD 1975), le manganèse constitue un véritable remède de terrain "arthritique-allergique". Il est très indiqué dans des pathologies telles que l'asthme, la rhinite allergique, certains eczémas et les douleurs articulaires arthritiques.

II-3- LE ZINC :

Le zinc est indispensable à un certain nombre de fonctions physiologiques. Son action sur la croissance et la multiplication cellulaire s'explique par le fait que le zinc intervient dans les enzymes clés de la synthèse des acides nucléiques. Il est nécessaire au fonctionnement cutané, et favorise donc la cicatrisation.

Il joue un rôle dans la reproduction et la fertilité (par action sur le métabolisme des androgènes et sur la spermatogénèse), dans l'immunité (il est nécessaire à l'activité de la thymuline qui permet la maturation des lymphocytes T), dans les mécanismes de défense de l'organisme vis à vis de l'inflammation, dans la protection contre les radicaux libres.

Dans l'organisme, sa plus forte concentration se situe au niveau des yeux, des glandes endocrines, et des organes génitaux.

Les besoins du corps humain sont de l'ordre de 1 mg / jour chez l'adulte et 10 mg / jour chez l'enfant.

Carence ou toxicité :

- * la toxicité du zinc se manifeste qu'à partir de 2g / jour et est rare.
- * lorsqu'elle est très sévère, la carence en zinc réalise une maladie aigüe caractéristique : l'acrodermatie entéropathique. Elle se manifeste par un tableau clinique varié : une diarrhée, des lésions cutanées, une alopécie, une anorexie, des troubles de la vision, un retard de croissance avec troubles osseux, un retard de maturation sexuelle, une immunodépression et des troubles psychiatriques.

En oligothérapie, le zinc possède un effet régulateur des fonctions hypophysaires et en particulier des fonctions gonadotropes. Il est également utilisé dans les troubles de la cicatrisation.

II-4- LE COBALT :

Le cobalt est le constituant primordial de la vitamine B 12, vitamine qui est nécessaire à la formation des globules rouges et à la division cellulaire. Il joue également un rôle d'activateur de certains enzymes.

Sa localisation dans l'organisme n'est pas bien définie, mais il est en grande quantité dans les globules rouges.

Les besoins de l'organisme sont estimés à 0,2 - 1,7 mg / jour.

Carence ou toxicité :

* aucun cas de carence en cobalt n'a été rapporté chez l'homme. Par contre, une carence en vitamine B 12 est la cause de l'anémie mégaloblastique ou maladie de Biermer.

* la toxicité aigüe chez l'homme du cobalt ne semble pas avoir été observée. Par contre l'intoxication chronique par le cobalt est possible dans l'industrie des métaux, et elle se manifeste par les pathologies suivantes : fibrose pulmonaire, dyspnée asthmatiforme, éczémas de contact de type allergique, cardiomyopathie, troubles hématologiques, troubles du métabolisme lipidique ou glucidique.

En oligothérapie, le cobalt est utilisé dans les manifestations spasmodiques digestives, et dans les affections artérielles. En association avec le manganèse, il permet de traiter des états inflammatoires de la sphère ORL (PICARD (1975)).

II-5- LE CUIVRE :

Le cuivre intervient dans le métabolisme du fer en permettant la libération et le passage dans le plasma, du fer contenu dans la muqueuse duodénale, le système réticuloendothélial et le foie. Le cuivre participe donc indirectement à la formation de l'hémoglobine et donc des globules rouges.

Il joue un rôle au niveau de la synthèse de l'élastine et du collagène, dans le maintien de la gaine de myéline autour des fibres nerveuses, et dans le développement des os.

L'organisme demande 2 à 5 mg / jour de cuivre.

Carence ou toxicité :

* une carence en cuivre peut conduire à une anémie du fait qu'il est essentiel dans le métabolisme du fer et dans l'érythropoïèse. D'autres troubles peuvent être constatés : désordres osseux, dépigmentation des cheveux, démyélinisation, fibrose du myocarde.

La maladie de Menkès est une maladie congénitale caractérisée par un défaut d'absorption du cuivre. Son tableau clinique est le suivant : retard de croissance avec anomalies osseuses, signes d'atteinte cérébrale avec retard mental, artères épaissies.

Le seul traitement consiste à administrer du cuivre par voie parentérale dès les premiers jours de la vie. En effet le cuivre pris par voie orale ne fait pas augmenter la cuprémie dans cette maladie.

* la maladie de Wilson, intoxication au cuivre, est une affection qui atteint le foie. Elle est due à un défaut de transport du cuivre et donc à son accumulation dans l'organisme entraînant des troubles toxiques.

En oligothérapie, de par son action anti-inflammatoire, le cuivre est utile et efficace dans les affections inflammatoires aiguës ou chroniques. Associé à la vitamine C dans les phénomènes infectieux, il favorise l'auto-défense et la constitution des anticorps et des antitoxines (PICARD (1975)).

II-6- LE CHROME :

Le chrome intervient dans les métabolisme glucidique, lipidique, et protéique.

L'action principale du chrome sur le métabolisme glucidique s'explique par son effet potentialisateur de l'insuline, mais les mécanismes restent mystérieux. Il serait le cofacteur de quelques enzymes impliqués dans ce métabolisme.

Le chrome semble avoir un rôle important également dans le métabolisme lipidique. Il stimule la synthèse du cholestérol et il accentue fortement l'oxydation des acides gras.

Le chrome est également impliqué dans le métabolisme des acides nucléiques et plus particulièrement dans le maintien de l'intégrité structurale de ceux-ci.

Les besoins de l'organisme sont minimes et peu connus.

Carence ou toxicité :

* une carence en chrome affecte la réponse de l'organisme à l'insuline. Il a même été établie une relation entre la carence en chrome et le diabète non insulino-dépendant. Elle provoque également des troubles du métabolisme des lipides, avec notamment une baisse du bon cholestérol .

Des études expérimentales sur des animaux carencés ont mis en évidence la formation spontanée de plaques d'athérome au niveau de l'aorte et l'apparition d'une intolérance au glucose.

* le chrome est toxique à fortes doses mais on ne connaît pas ou peu les effets.

II-7-CONCLUSION SUR LES OLIGOELEMENTS :

Bien que présents en très faible quantité dans l'organisme, les oligoéléments ont un rôle indispensable.

Notre alimentation devra donc être équilibrée et diversifiée, de façon à ce que notre corps puisse recevoir et donc utiliser chacun de ces oligoéléments

E-TABLEAUX RECAPITULATIFS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ces trois tableaux vont permettre de comparer les 3 espèces de myrtilles étudiées.

1 - BOTANIQUE :

Caractéristiques	Aspect général	Feuilles	Fleurs	Fruits
Variétés <i>Vaccinium myrtillus</i>	sous-arbrisseau de 20 à 60 cm de haut	petites : 2 à 3 cm ovales finement dentées	blanches ou rosées forme de grelot groupées par 2	baies de 5 mm de \varnothing noir bleuâtre pulpe violacée
<i>Vaccinium Corymbosum</i>	buisson élevé de 2 à 5 mètres	grandes : 4 à 8 cm ovales ou elliptiques	blanches ou rosées groupe de 6 à 14 en corymbe	grosse baie : 1 à 3g bleu noir pulpe blanche
<i>Vaccinium angustifolium</i>	plants denses de 5 à 20 cm de haut	- 0,7 à 3,5 cm de long - elliptiques, glabres, finement dentées	solitaires, cylindriques, blanches	- baie de 6 mm de \varnothing - bleu-noirs - saveur excellente

2 - CHIMIE :

- Feuilles :

	<i>Vaccinium myrtillus</i>	<i>Vaccinium corymbosum</i>	<i>Vaccinium angustifolium</i>
Anthocyanes	Non étudiés	4 anthocyanosides : monoglucosides de - delphinidine - pétunidine - malvidine - cyanidine Génine majoritaire cyanidine	Non étudiés
Flavonoïdes	5 hétérosides du quercétol quercétol-3 arabinoside quercétol-3 rhamnoside quercétol-3 rutinoside quercétol-3 glucoside quercétol-3 diglucoside	- 3 glucoside de quercétine - 3 glucoside de myricétine	Non étudiés
Tanins	6 à 11 % de la feuille	Non étudiés	Non étudiés
Minéraux	Variation importante en fonction du stade végétatif de la plante et du lieu de récolte	Non étudiés	Résultats comparables à ceux de <i>Vaccinium Myrtillus</i>

Fruits :

	<i>Vaccinium myrtillus</i>	<i>Vaccinium corymbosum</i>	<i>Vaccinium angustifolium</i>
Anthocyanes	15 anthocyanosides : galactoside, arabinoside, glucoside du delphinidol, du cyanidol, du pétunidol, du péonidol, du malvidol. Génines majoritaires : delphinidine et cyanidine	idem Génine majoritaire : malvidine	idem
Flavonoïdes	4 glycosides de flavonols : - quercétol-3 rhamnoside - quercétol-3 glucoside - quercétol-3 galactoside - kaempférol-3 glucoside	Non étudiés	Non étudiés
Substances volatiles	Substance majoritaire : alcool benzylique Substances spécifiques : 2 esters : ° méthyl-2 hydroxy-3 méthylbutanoate ° éthyl-3 hydroxy-3 méthylbutanoate	Substance majoritaire : alcool benzylique Substances spécifiques : 3 terpènes : ° géraniol ° hydroxycitronellol ° farnésol	Non étudiés
Minéraux	généralement, concentration plus élevée dans les feuilles que dans les fruits	Non étudiés	Teneurs plus élevées dans les baies de <i>Vaccinium myrtillus</i> que dans celles de <i>Vaccinium angustifolium</i>

3-THERAPEUTIQUE :

Seule la myrtille sauvage est actuellement utilisée en thérapeutique pour :

- ses baies dans les maladies artérielles ou veineuses, dans les pathologies oculaires et dans les diarrhées (pour les baies sèches).
- ses feuilles hypoglycémiantes et antidiarrhéiques (DELAVEAU (1980), GAULT (1985)).

Cependant, il semblerait qu'à l'avenir les indications thérapeutiques de *Vaccinium myrtillus* puissent être élargies.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE

EXPERIMENTALE

Cette deuxième partie est entièrement consacrée à notre expérimentation.

D'abord, nous avons étudié la composition en éléments minéraux, des feuilles à divers stades végétatifs, et des baies mures de :

- *Vaccinium myrtillus* : la myrtille sauvage va servir de référence tout au long de notre étude.
- *Vaccinium corymbosum* : avec plusieurs variétés (Bluetta, Bluecrop, Berkeley, Darrow).
- *Vaccinium angustifolium*.

Ensuite, nous avons réalisé le dosage des anthocyanes dans les baies mures et dans les feuilles (à divers stades végétatifs) de *Vaccinium myrtillus*, de 4 variétés de *Vaccinium corymbosum*, et de *Vaccinium angustifolium*.

A-DOSAGE DES MINERAUX

I-MATERIEL ET METHODE UTILISES

I-1- POUR LE DOSAGE DES MINERAUX DES FEUILLES

I-1-1-Préparation des feuilles :

L'analyse des éléments minéraux a été réalisée sur deux séries d'échantillons qui comprennent les espèces et les variétés suivantes :

- *Vaccinium myrtillus*
- *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop origine française
- *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta origine française
- *Vaccinium corymbosum* variété Darrow origine française
- *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley origine française
- *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop origine allemande
- *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley origine allemande
- *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta origine allemande
- *Vaccinium angustifolium*.

La première série est récoltée entre fin Septembre et début Octobre de l'année 1990. Toutes les variétés de feuilles sont de couleur verte, sauf celles de *Vaccinium myrtillus* qui, ramassées plus tard, ont une belle teinte rougeâtre automnale.

La deuxième série nous est parvenue entre Mai et Juin de l'année 1991. Les feuilles jeunes, c'est à dire récoltées avant la floraison, présentent alors une couleur bien verte.

Qu'elles soient jeunes ou âgées, les feuilles ont subi les mêmes préparations avant le dosage des minéraux.

Dès réception, ces feuilles sont mises à sécher à l'air libre, à l'abri du soleil, en couches minces sur des tables.

Au bout de 15 jours à 3 semaines, quand les feuilles sont bien sèches, c'est à dire qu'elles s'écrasent facilement sous les doigts, tous les éléments étrangers sont éliminés. On entend par éléments étrangers tout ce qui ne fait pas partie de la drogue (qui est la feuille dans ce cas), et qui pourrait nuire à un bon dosage. Les feuilles sont ensuite réduites à l'état de poudre à l'aide d'un broyeur électrique, puis elles sont placées immédiatement dans des flacons teintés,

hermétiquement clos, de façon à éviter toutes dégradations dues à l'air ou à la lumière.

C'est à partir de ces poudres que vont être réalisés les différents dosages des minéraux et également des anthocyanes.

I-1-2-Protocole expérimental :

a-Principe de ce protocole (MONNIER D. (1963))

L'analyse des éléments minéraux appartenant à des composés organiques, ou mélangés à eux, nécessite souvent la destruction des substances organiques. Cette opération est appelée minéralisation.

De nombreuses méthodes sont utilisées, parmi lesquelles la méthode par voie sèche.

On détruit la substance par calcination soit à l'air soit par un courant d'oxygène, soit en présence d'un composé minéral oxydant. On opère dans une capsule de silice et on calcine progressivement au four jusqu'à 500-600°C.

Le résidu ne contient plus que les matières minérales non volatiles. L'identification et le dosage se font sur les cendres, après leur mise en solution, à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode de détermination de la concentration d'un élément dans une substance, basée sur la mesure de l'absorption d'une radiation par la vapeur atomique de l'élément contenu dans la substance. La mesure est effectuée à la longueur d'onde de l'une des raies d'absorption de l'élément concerné.

L'appareillage consiste essentiellement en une source de radiation, un générateur d'atomes de l'élément à doser (flamme, four,...), un monochromateur et un détecteur.

Une solution à blanc est introduite dans le dispositif d'analyse pour permettre d'ajuster la lecture et de façon à ce que l'appareil indique une transmission maximale. Les mesures s'effectuent par comparaison avec des solutions de référence de concentration connue en l'élément à doser (gamme étalon).

b-Protocole proprement dit :

Cinq grammes de poudre pesés très précisément sont placés dans une capsule en silice, et mis à calciner dans un four à 550°C pendant 3 heures.

Aux cendres obtenues, sont ajoutés 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. L'ensemble est évaporé à sec sur une plaque chauffante, sous une hotte aspirante. Le résidu est ensuite repris par 10 ml d'acide chlorhydrique de normalité 0,1 N. Cette solution est complétée soit à 20 ml, soit à 100 ml, soit à 500 ml dans des fioles jaugées, ceci en fonction de la teneur des éléments dans les plantes.

Pour les éléments minéraux dont la teneur est élevée, la dilution est plus importante. Au contraire, pour les minéraux à l'état de traces, la dilution est peu importante.

Pour le cuivre (Cu), l'aluminium (Al), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le fer (Fe), le sélénium (Se) et le molybdène (Mo), la concentration est de 5 grammes de poudre pour 20 ml de solution.

Pour le Zinc (Zn) et le manganèse (Mn) : 5 grammes de poudre pour 100 ml de solution.

Pour le phosphore (P), le potassium (K), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) : 5 grammes de poudre pour 500 ml de solution.

Pour le bore (B), étant donné sa volatilité, le protocole expérimental est différent : un gramme de poudre sèche est additionné de 100 mg d'hydroxyde de calcium dans une capsule en silice. Le tout est mélangé puis mis au four à 550°C pendant 3 heures. Le résidu est repris par 10 ml d'acide chlorhydrique de normalité 0,1N, puis la solution est centrifugée. Sa concentration est donc de 1g de poudre dans 10 ml de solution.

Les minéraux contenus dans les solutions, sont dosés à l'aide du spectrophomètre d'absorption atomique.

I-2- POUR LE DOSAGE DES MINERAUX DES BAIES

I-2-1-Préparation des baies :

Les baies étudiées ont été récoltées entre fin Juillet et début Septembre de l'année 1991. Elles ont été congelées aussitôt après leur récolte.

Pour l'étude des minéraux, une partie a été décongelée puis placée à l'étuve, dont la température a été très progressivement augmentée de 40° à 90° de façon à sécher et ensuite déshydrater les baies.

I-2-2-Protocole expérimental :

Il est identique à celui employé pour les feuilles. Ce sont les baies sèches et déshydratées (sortant juste de l'étuve) qui ont été utilisées.

II-DOSAGES REALISES

II-1 - SUR LES FEUILLES D'AUTOMNE

II-1-1-Dosage des minéraux :

Neuf échantillons de feuilles ont été prélevés :

VMF :	<i>Vaccinium myrtillus</i> feuille
BCFF :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Bluecrop feuille origine française
BEFF :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Berkeley feuille origine française
BLFF :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Bluetta feuille origine française
DAFF :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Darrow feuille origine française
BCFA :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Bluecrop feuille origine allemande
BEFA :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Berkeley feuille origine allemande
BLFA :	<i>Vaccinium corymbosum</i> variété Bluetta feuille origine allemande
VAF :	<i>Vaccinium angustifolium</i> feuille.

Pour chaque échantillon, deux essais ont été réalisés. Lors du premier essai, les éléments suivants ont été dosés : Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mr, Mo, P, Se, et Zn.

Le molybdène, étant donné sa concentration trop faible, n'a pu être détecté lors de la première analyse, et ceci pour l'ensemble des échantillons.

De ce fait, lors de la deuxième analyse, le Mo a été remplacé par l'aluminium, et un autre élément, le bore, vient s'ajouter à la liste.

Signalons que l'Al est un facteur polluant, et fait partie des métaux toxiques.

Au total, au deuxième essai, les éléments suivants, ont été dosés : Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Se, et Zn.

Pour ces dosages, nous n'avons pas tenu compte des différents lieux de récolte des myrtilles. En effet, la quantité de chaque échantillon étant trop faible, nous n'avons pas pu tenir compte que des variétés et des origines et non des sites.

II-1-1-Teneur en eau :

Les résultats obtenus sont exprimés en milligrammes d'élément par kilogramme de matière sèche.

Pour avoir la matière sèche, il faut calculer la teneur en eau de la plante après séchage.

La technique utilisée est celle de la Pharmacopée X^e édition : perte de poids à la dessiccation (méthode gravimétrique).

La perte de poids à la dessiccation est la perte de masse exprimée en pourcentage m/m.

Le mode opératoire est le suivant : une quantité précise de la substance à examiner est placée dans un flacon à tare, qui est lui même desséché au préalable.

La dessiccation de la substance se fait à l'étuve, jusqu'à masse constante, à 100 °C.

II-2- SUR LES FEUILLES DE PRINTEMPS

II-2-1-Dosage des minéraux :

Pour les feuilles de printemps, 20 échantillons ont été étudiés. En effet, en plus des différentes variétés de myrtilles et des différentes origines, nous avons tenu compte des lieux de récolte.

Par exemple, pour *vaccinium corymbosum* variété Berkeley origine française, 5 lieux de récolte différents sont recensés.

Hormis ce point particulier, 2 essais sont réalisés pour chaque échantillon. L'aluminium et le molybdène étant supprimés de la liste, les éléments minéraux dosés sont les suivants : B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Se et Zn.

Les 20 échantillons utilisés sont :

- VMF : *Vaccinium angustifolium* feuille
lieu de récolte : Haute Corrèze (Plateau des Millevaches).

- VAF : *Vaccinium angustifolium* feuille
Lieu de récolte : Gentioux (23).
- BEFF : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley
feuille origine française
BEFF (BZ) : Eymoutiers (87)
BEFF (C) : Aubusson (23)
BEFF (J) : Egletons (19)
BEFF (MJ) : Meymac (19)
BEFF (BS) : Pierrefite (19).
Les lettres entre parenthèses indiquent la provenance des lots,
les producteurs, et donc les différents sites de récolte.
- BEFA : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
origine allemande.(R/J) = Récolte à Chaumeil (19) en Juin.
- BCFF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop
feuille origine française.
BCFF (BZ) : Eymoutiers (87)
BCFF (J) : Egletons (19)
BCFF (MJ) : Meymac (19).
- BCFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop feuille
origine allemande.
BCFA (BN) : La Nouaille (23)
BCFA (R/J) : Chaumeil récolte faite en Juin (19).
- BLFF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
origine française.
BLFF (BZ) : Eymoutiers (87)
BLFF (J) : Egletons (19).
BLFF (MJ) : Meymac (19)
- BLFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
origine allemande
BLFA (R/M) : Chaumeil récolte en Mai (19)
BLFA (R/J) : Chaumeil récolte en Juin (19)
BLFA (BN) : La Nouaille (23).
- DAFF : *Vaccinium corymbosum* variété Darrow feuille,
origine française.
Récolte à Eymoutiers (87).

II-2-2-Teneur en eau :

Elle a été déterminée pour les mêmes raisons que précédemment et suivant le même protocole.

II-3-SUR LES BAIES :

II-3-1-Dosage des minéraux :

8 échantillons ont été étudiés :

- VMB : *Vaccinium myrtillus* baie.
- VAB : *Vaccinium angustifolium* baie,
Lieu de récolte : Gentioux (23).
- BCBF (MJ) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop baie,
origine française,
Lieu de récolte : Meymac (19).
- BCBA (R) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop baie,
origine allemande,
Lieu de récolte : Chaumeil (19).
- BEBF (mj) : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley baie,
origine française
Lieu de récolte : Meymac (19).
- BEBA (R) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop baie,
origine allemande,
Lieu de récolte : Chaumeil (19).
- BLBF (MJ) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta baie ,
origine française
Lieu de récolte : Meymac (19).
- BLBA (R) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta baie ,
origine allemande,
Lieu de récolte : Chaumeil (19).

Pour chaque échantillon, 3 dosages ont été réalisés.

II-3-2-Teneur en eau :

Dans le cas des baies, il n'est pas nécessaire de déterminer la teneur en eau puisque les échantillons sont des baies sèches et déshydratées.

III- RESULTATS ET ANALYSES DES RESULTATS

III-1-LES FEUILLES D'AUTOMNE (SEPTEMBRE-OCTOBRE)

III-1-1-Résultats :

Les résultats sont exprimés en milligrammes d'éléments par kilogramme de matière sèche. Le tableau n° 15 correspond à la moyenne des valeurs obtenues avec les 2 essais (exceptés Al, B et Mo pour lesquels 1 seul dosage a été réalisé).

Variétés	Teneur en eau	Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	P	Se	Zn
VMF	8,25	152	41	10757	0,78	0,95	3,85	66	6335	2683	1476	<0,2	1543	0,77	20
BCFF	9,86	302	33	8961	0,75	0,8	3,35	82	10355	2191	1190	<0,2	1612	0,53	16,5
BEFF	9,17	172	32	6267	0,53	0,33	2,46	85	6036	1290	723	<0,2	346	0,37	8,03
BLFF	8,94	343	47	7580	0,88	0,99	3,03	212	7817	2311	945	<0,2	991	0,73	13,5
DAFF	8,64	210	23	6178	0,70	0,22	2,01	70	6880	1529	472	<0,2	1085	0,44	7,9
BCFA	9,06	198	38	8973	0,99	0,22	2,75	78	8322	2009	1015	<0,2	1124	0,56	8,8
BEFA	9,14	141	24,5	4581	0,28	0,18	3,72	73	8344	1183	460	<0,2	1050	0,30	8,5
BLFA	9,87	288	55	10693	0,85	0,4	2,37	96	11818	2660	1363	<0,2	1046	0,36	20
VAF	10,54	165	18	4488	0,45	0,54	2,37	87	9608	1014	816	<0,2	1106	0,37	12,8
LOUE			20-100	350.000	<1	<1	5-20	50-250	20000	10000	20-500	<1	3500	530	25-150
CHAPPUIS			5-40				5-15	50-200			50-150	0,1-1			25-50

Tableau n° 15:

LOUE (1986) : Moyenne des végétaux

CHAPPUIS (1991) : Teneurs courantes dans les feuilles des végétaux.

III-1-2-Analyses des résultats :

Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs habituelles des éléments trouvées dans les végétaux (LOUE (1986), CHAPPUIS (1991)) d'une part, et à celles de la myrtille sauvage d'autre part.

a) Par rapport aux valeurs trouvées dans les végétaux :

- Point important : tous les échantillons sont riches en Mn. En particulier, *Vaccinium myrtillus* et *Vaccinium corymbosum* variété bluetta d'origine allemande dont les teneurs sont presque trois fois supérieures à celles de la moyenne des végétaux, et jusqu'à dix fois supérieures à celles habituellement trouvées dans les feuilles de végétaux.

- Les valeurs de fer se situent dans la moyenne des végétaux et sont assez constantes. Seule, *Vaccinium corymbosum* variété bluetta origine française se distingue avec un taux au moins trois fois supérieur aux autres.

- Pour l'ensemble des espèces, la teneur en Co, Cr et Mo est normale, c'est à dire qu'elle est inférieure à 1.

- Les taux en Zn et K sont faibles pour toutes les espèces.

- Tous les échantillons sont pauvres en Ca, Mg, Se et P.

b) Par rapport aux valeurs de la myrtille sauvage :

- Tous les échantillons ont une concentration en fer plus élevée que celle de *Vaccinium myrtillus*, et en particulier *Vaccinium corymbosum* variété bluetta d'origine française (taux 3 fois supérieur).

- La teneur en K est, en général plus élevée dans les espèces cultivées.

- Pour tous les autres éléments, *Vaccinium myrtillus* obtient les taux les plus intéressants.

- Signalons enfin que les résultats de cette étude, pour *Vaccinium myrtillus*, sont comparables à ceux trouvés dans la bibliographie.

III-1-3-Conclusion :

En ce qui concerne les feuilles d'automne c'est *Vaccinium myrtillus* qui obtient les meilleurs résultats sauf pour le Fe et K. Il sera intéressant de préciser dans les études suivantes, l'accumulation préférentielle du fer dans les espèces cultivées par rapport à l'espèce sauvage, et de confirmer les teneurs élevées en manganèse dans les différentes espèces de *Vaccinium* par rapport aux valeurs habituellement rencontrées chez les végétaux.

III-2-LES FEUILLES DE PRINTEMPS

III-2-1-Résultats :

Les résultats sont réunis dans le tableau n° 16.

III-2-2-Analyses des résultats :

Les résultats obtenus à partir de feuilles de printemps sont comparés, d'une part à ceux de la moyenne des végétaux, d'autre part à ceux de *Vaccinium myrtillus*, et enfin à ceux des feuilles d'automne.

a) Par rapport aux valeurs trouvées dans les végétaux :

- valeurs au dessus de la moyenne :
 - . pour Fe : *Vaccinium angustifolium*
 - . pour Mn : de nombreuses variétés mais en particulier *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta origine française, et *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley origine française (2 fois supérieures à la valeur moyenne des végétaux, et 10 fois supérieures à la teneur moyenne des feuilles des végétaux).
- valeurs dans la moyenne des végétaux : ceci concerne le Zn, Cu, B, Co, Fe pour un grand nombre d'espèces.
- valeurs très en dessous de la moyenne des végétaux : pour Ca, K, Mo et Se et ceci pour toutes les espèces.

b) Par rapport aux valeurs de *Vaccinium myrtillus* :

- *Vaccinium angustifolium* obtient pour tous les éléments sauf le Cu (tout en restant dans la moyenne des végétaux) de meilleurs résultats que *Vaccinium myrtillus*.
- A l'opposé, *Vaccinium corymbosum* variété Darrow obtient les moins bons résultats, avec cependant des teneurs en Mn, Cu, Fe et B qui se situent dans la moyenne des végétaux.
- Les variétés Bluetta, Bluecrop et Berkeley toutes origines confondues obtiennent des résultats comparables à ceux de *Vaccinium myrtillus*.
- Les variétés d'origine allemande semblent toutefois contenir des taux en minéraux légèrement inférieurs à ceux des variétés d'origine française.

Origine	% eau	Ca	K	Mg	P	Mn	Zn	Co	Cr	Fe	Se	Cu	B
VMF	9,01	4346	8846	1435	2045	1020	26,55	0,13	0,46	60,0	1,6	11,5	15,5
VAF	10,92	5065	10165	2048	2043	1190	48,5	0,27	3,14	334,5	5,0	7,1	35
BEFF (BS)	8,99	3972	8883	1415	1653	392	19,0	0,14	0,71	65,5	1,40	6,5	35,5
BEFF (C)	7,28	4278	7473	1350	1565	643	21,2	0,18	0,66	77,5	1,42	7,5	17,0
BEFF (BZ)	8,80	4360	8859	1455	3040	537	22,0	0,12	0,27	62,5	0,11	8,9	22,0
BEFF (J)	8,96	3748	11543	1386	3605	507	32	0,16	0,75	70,5	0,17	6,15	28,0
BEFF (MJ)	8,75	3580	12320	1438	3723	710	30	0,17	2,0	85,0	0,14	5,85	27,0
BEFA (RJ)	6,91	3061	6665	1060	1428	227,5	22,0	0,086	0,55	65,5	0,95	5,00	16,0
BCFF (BZ)	6,52	4473	7545	1452	2714	543	27,0	0,14	0,37	66,5	0,13	10,6	23,1
BCFF (J)	8,75	4670	11950	1838	4183	634	32,7	0,175	1,70	67,9	0,21	6,65	29,15
BCFF (MJ)	9,20	4424	11255	1725	4313	1145	21,8	0,17	1,53	63,2	0,20	6,3	20,5
BCFA (BN)	9,90	3024	10088	1320	2769	630	41,5	0,15	0,66	71,0	1,09	4,59	20,15
BCFA (RJ)	7,36	3696	4819	1243	1379	230,5	20,6	0,010	0,809	75,55	1,23	4,59	12,73
BLFF (BZ)	6,56	5487	7710	2089	2790	807	36,6	0,15	1,13	70,5	0,160	7,0	32,5
BLFF (J)	9,02	3812	11005	1519	3766	1045	34,6	0,17	0,67	77,5	0,24	5,03	32,14
BLFF (MJ)	9,95	3161	9377	1765	3383	1231	30,1	0,18	1,08	75	0,10	5,44	26,59
BLFA (RM)	7,71	3182	9660	1520	5268	554,5	37,8	0,17	0,96	169	0,16	5,50	20,5
BLFA (RJ)	5,62	4892	5493	1755	1452	587	37,7	0,13	0,74	59,3	1,02	4,76	20,5
BLFA (BN)	5,79	2374	9552	1238	1900	782,4	29,7	0,13	0,66	88	1,40	3,5	19,3
DAFF (BZ)	6,00	6246	6005	1560	2880	467,7	23	0,28	0,74	68,9	0,16	6,93	25,43
Moyenne des végétaux (LOUE (1986))		350.10 ³	20.10 ³	180.10 ³	3500	20-500	25-150	<1	<1	50-250	5-30	5-20	20-100

Tableau n° 16 : Dosage des éléments minéraux dans les feuilles de printemps (Mai-Juin 1991) mg/Kg de plante déshydratée

Les résultats obtenus dans cette étude expérimentale sont également comparables à ceux trouvés dans la bibliographie de *Vaccinium myrtillus*.

Il est intéressant de rappeler quelques résultats de la bibliographie (MARKERT (1989)).

Minéraux	Ca	K	Mg	P	Zn	Fe	Cu
<i>Vaccinium myrtillus</i> en mg / Kg de MS	6575	8200	1750	1012	20,5	12,6	6,7

c) Par rapport aux feuilles d'automne :

- Chez *Vaccinium angustifolium*, on constate une nette augmentation de toutes les concentrations en minéraux.

- A l'inverse, dans les feuilles de printemps, chez *Vaccinium myrtillus*, les teneurs en minéraux des feuilles de printemps sont plus faibles que celles des feuilles d'automne.

- D'une manière générale :

. Ca, Mn, Co et B : sont plus fortement accumulés dans les feuilles d'automne.

. K, Mg, Cr, Fe et Se: leur teneur reste relativement stable.

. P, Zn et Cu sont en concentrations plus élevées au printemps qu'à l'automne.

III-2-3-Conclusion :

Les teneurs minérales dans les feuilles des espèces sauvages ou cultivées varient suivant le stade végétatif de la plante. Des éléments tels que le calcium, le manganèse, le cobalt et le bore sont plus fortement accumulés dans les feuilles âgées que dans les feuilles de printemps. Les concentrations en potassium, magnésium, chrome, fer et sélénium restent stables, et celles en phosphore, cuivre et zinc augmentent chez les feuilles jeunes.

Vaccinium angustifolium présente des teneurs foliaires en minéraux bien supérieures à celles de *Vaccinium myrtillus* pour les feuilles jeunes.

III-3-LES BAIES

III-3-1-Résultats :

Le tableau n° 17 correspond à la moyenne des 3 dosages effectués pour chaque échantillon.

Echantillon origine	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Se	Zn
VMB	7,9	1395	0,08	2,27	4,52	26,6	6365	570	160	1130	0,11	11,5
VAB	7,4	1415	0,27	3,19	4,06	136	7475	595	169	1355	0,12	12,9
BCBF (MJ)	8,9	1050	0,10	0,59	3,12	17,6	7210	600	223	1080	0,19	8,3
BCBA (R)	5,8	940	0,09	0,44	2,52	18,8	6490	450	84	910	0,10	15,5
BEBF (MJ)	6,7	410	0,09	0,22	1,24	17,4	6860	450	75	1065	0,22	14,2
BEBA (R)	5,9	1185	0,08	0,62	3,24	14,2	7200	400	74	980	0,11	8,2
BLBF (MJ)	6,6	335	0,08	1,34	1,02	18,6	6365	415	101	1035	0,15	14,5
BLBA (R)	4,8	670	<0,08	0,36	1,50	20,6	5225	355	31	850	0,10	20,5
Moyenne des végétaux	20- 100	350- 10 ³	<1	<1	5-20	50- 250	20- 10 ³	180- 10 ³	20- 500	3500	5-30	25- 150

Tableau n° 17 : Eléments minéraux des baies (été 1991) en mg/kg de baies déshydratées.

III-3-2-Analyse des résultats :

a) Par rapport à *Vaccinium myrtillus* :

- les baies de *Vaccinium angustifolium* obtiennent dans tous les cas sauf pour Cu et B (valeurs similaires) des résultats supérieurs à ceux des baies de la myrtille sauvage (jusqu'à 5 fois supérieur pour le fer)
- les autres variétés cultivées ont des teneurs inférieures à celles de la myrtille sauvage.

b) Par rapport à l'étude des éléments minéraux de *Vaccinium myrtillus* faite par MARKERT (1989) :

Minéraux	Ca	Cu	Fe	K	Mg	P	Zn
Taux en mg/kg de MS	1622	8	52,2	8900	907,5	1575	24,7

Tous nos résultats concernant les baies donnent des teneurs en oligoéléments plus faibles que ceux obtenus par MARKERT (1989) sauf pour le fer chez *Vaccinium angustifolium*.

c) Par rapport à la moyenne des végétaux :

- sont très inférieures à cette moyenne les teneurs en Ca, K, Mg, P, Zn, Co, Se, Cu et B pour toutes les variétés.
- dans la fourchette de la moyenne des végétaux, on trouve le manganèse pour toutes les variétés, et le fer pour *Vaccinium angustifolium*
- sont 2 à 3 fois supérieures à la moyenne, les teneurs en chrome pour *Vaccinium angustifolium* et pour *Vaccinium myrtillus*.

d) Par rapport aux taux obtenus dans les feuilles :

La comparaison est possible puisque les résultats sont toujours exprimés en mg/kg de matière sèche.

- les teneurs des baies sont comparables à celles des feuilles âgées pour les éléments suivants : Co, Cr, Cu, P, Se et Zn
- par contre, les taux de B, Ca, Fe, K et Mg des baies sont inférieurs à ceux des feuilles âgées (jusqu'à 10 fois inférieures pour Mn)
- pour tous les éléments, les teneurs sont environ 3 fois inférieures pour les baies que pour les feuilles jeunes. Toutefois, *Vaccinium angustifolium* et *Vaccinium myrtillus* ont des valeurs plus élevées que les autres variétés de *Vaccinium corymbosum*.

III-4-DISCUSSION

Les baies des myrtilles cultivées contiennent dans l'ensemble plus d'éléments minéraux que les baies de la myrtille sauvage.

Cependant les baies des myrtilles sauvages ou cultivées permettent un apport en éléments minéraux, peu intéressant par rapport à celui des feuilles jeunes ou âgées (surtout pour le manganèse).

D'un point de vue général, trois points importants sont à signaler :

- les éléments minéraux recherchés dans les différentes myrtilles, voient leurs concentrations varier au cours des différents stades végétatifs.
- leurs teneurs dans les baies et les feuilles des myrtilles cultivées sont comparables à celles de la myrtille sauvage, voire même supérieures (surtout pour *Vaccinium angustifolium*)
- les baies de myrtilles ne constituent pas une source intéressante de minéraux par rapport aux feuilles.

Plus précisément, les concentrations relativement élevées de certains éléments méritent une attention particulière.

Vaccinium angustifolium se distingue des autres myrtilles cultivées par des résultats souvent supérieurs à ceux de *Vaccinium myrtillus*.

On remarque que les feuilles jeunes de *Vaccinium angustifolium* possèdent des teneurs :

- jusqu'à 10 fois supérieures à la teneur moyenne des végétaux, pour le manganèse.

- supérieures à la moyenne des végétaux pour le fer et le chrome (3 fois supérieures).
- jusqu'à 5 fois supérieures à celles des autres myrtilles pour le chrome et le sélénium.
- dans la moyenne des végétaux pour le zinc, le sélénium, le cuivre et le bore.

Pour les feuilles âgées de *Vaccinium angustifolium*, les taux des minéraux sont par contre moins intéressants.

D'un point de vue thérapeutique, les feuilles jeunes de *Vaccinium angustifolium* constituent une source appréciable de fer (300 mg/kg MS), de manganèse (1200 mg/kg MS), et de chrome (3 mg/kg MS).

Moyenne des végétaux : Mn = 20 à 500,
 Fe = 50 à 250,
 Cr = <1 (LOUE 1986).

Teneur courante dans les feuilles de végétaux :
 Mn = 5 à 150,
 Fe = 50 à 200 (CHAPPUIS 1991).

Comme nous l'avons évoqué précédemment (chapitre D), une carence en manganèse provoque un arrêt de la croissance avec fragilité osseuse, des troubles de la reproduction, et un déficit en chrome peut donner des troubles du métabolisme des lipides, et un diabète non insulino-dépendant. De plus, la teneur non négligeable en cuivre de plusieurs espèces de myrtilles est intéressante car cet élément favorise l'absorption intestinale du fer. Associé au manganèse, il est très utile pour lutter contre des pathologies telles que l'asthme, la rhinite allergique et les affections rhumatismales chroniques. Associé à la vitamine C (les baies en sont riches), le cuivre favorise l'autodéfense et la constitution d'anticorps dans les processus infectieux aigus.

Toutes ces explications nous amènent à dire que les myrtilles pourraient être intéressantes en oligothérapie.

IV-CONCLUSION

Les myrtilles, étant donné la diversité de leur composition en oligoéléments et étant donné les concentrations intéressantes de ces derniers, se révèlent être une source d'éléments minéraux très appréciable. Ceci est d'autant plus important qu'à l'heure actuelle, les médecines dites "naturelles" connaissent un regain d'intérêts.

Par conséquent, les taux non négligeables en minéraux relevés dans les feuilles des myrtilles (en particulier de *Vaccinium angustifolium*), constituent sans doute une potentialité à exploiter dans le domaine de la thérapie par les minéraux.

B-DOSAGE DES ANTHOCYANES

D'après l'étude bibliographique, l'anthocyane majoritaire des baies de *Vaccinium corymbosum* est le malvidol-3 glucoside (MAKUS 1973), alors que dans les feuilles de *Vaccinium corymbosum* l'anthocyane majoritaire est le cyanidol-3 glucoside (POURRAT (1978)).

Le glucoside de malvidol absorbe dans le visible à 535 nanomètres, et le glucoside de cyanidol à 525 nm.

Le dosage des anthocyanes va donc être réalisé par spectrophotométrie dans le visible, à 535 nm pour les baies et à 525 nm pour les feuilles.

Pour tous les dosages (baies et feuilles), les valeurs obtenues par *Vaccinium myrtillus* seront prises comme références.

I-MATERIEL ET METHODE UTILISES

Que ce soit pour les baies ou les feuilles, le principe du dosage des anthocyanes est le même.

Les anthocyanes sont extraits, à partir des poudres de feuilles, ou des baies décongelées, par du méthanol chlorhydrique à 1 % sous agitation. L'extrait est ensuite concentré sous pression réduite et à une température inférieure à 40° C, de façon à ne pas dégrader les anthocyanes. Le résidu est repris par de l'eau chlorhydrique à 1 %. Cette solution est ensuite lavée plusieurs fois par un solvant plus apolaire (acétate d'éthyle) pour permettre la séparation entre les anthocyanes et les traces de pigments ou de chlorophylles, mais également pour permettre d'enlever des produits moins polaires que les anthocyanes comme par exemple les flavonoïdes.

Les anthocyanes sont dosés, à partir de cette solution lavée, par spectrophotométrie dans le visible à 535 nm pour les baies et 525 nm pour les feuilles.

I-1-LES FEUILLES

I-1-1-Préparation des feuilles :

Nous avons utilisé les mêmes poudres que celles pour le dosage des minéraux.

I-1-2-Protocole expérimental :

- 2 grammes de poudre de feuilles exactement pesés sont mis à en contact avec 50 ml du mélange méthanol - acide chlorhydrique (99-1), dans un erlenmeyer.

- le mélange est agité pendant 30 minutes par un agitateur magnétique, puis est filtré.

- le résidu de poudre déposé sur le filtre est soigneusement récupéré, pour faire une deuxième extraction avec 30 ml de méthanol chlorhydrique à 1 %.

Après 30 minutes d'agitation, le tout est à nouveau filtré, l'erlenmeyer et le filtre étant bien rincés avec du méthanol chlorhydrique.

- les 2 filtrats et le solvant de rinçage sont rassemblés puis évaporés sous vide jusqu'à l'obtention d'un résidu liquide d'environ 1 ml.

- ce résidu est repris par 30 ml d'eau acidifiée (eau-acide chlorhydrique : 99-1) puis est transvasé quantitativement dans une ampoule à décanter (bien rincer le récipient avec de l'eau acide que l'on ajoute aux 30 ml de départ).

- cette solution est lavée avec de l'acétate d'éthyle : 3 lavages avec, pour chaque, 20 ml d'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle va permettre de dissoudre les chlorophylles (présentes en grande quantité dans les feuilles) et divers pigments (dont les flavonoïdes) qui pourraient gêner le dosage des anthocyanes.

- les fractions d'acétate d'éthyle sont rassemblées et lavées par 10 ml d'eau acide, de façon à récupérer les éventuels pigments anthocyaniques qui auraient pu passer dans la phase organique (phase acétate d'éthyle). En effet, les anthocyanes sont polaires, et vont donc passer de la phase acétate d'éthyle vers la phase aqueuse.

- l'extrait aqueux et la solution de lavage sont évaporés pendant environ 5 minutes sous pression réduite (juste pour faire partir d'éventuelles traces d'acétate d'éthyle dissoutes dans la phase aqueuse).

- le résidu aqueux est transvasé quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml, puis complété à 100 ml avec du méthanol chlorhydrique à 1 %.

Cette solution correspond à la solution mère. 5 ml sont prélevés de la solution mère puis sont complétés à 10 ml dans une fiole jaugée avec du méthanol chlorhydrique.

Cette dernière dilution sera la solution utilisée pour le dosage des anthocyanes au spectrophotomètre.

Le liquide de compensation utilisé pour régler le zéro du spectrophotomètre est une solution de méthanol chlorhydrique avec 20 % d'eau.

I-1-3-Réalisation de la gamme étalon :

Pour le dosage des anthocyanes des feuilles, la gamme étalon a été réalisée à partir de l'anthocyane majoritaire dans les feuilles de *Vaccinium corymbosum* : le glucoside de cyanidol qui absorbe dans le visible vers 525 nm.

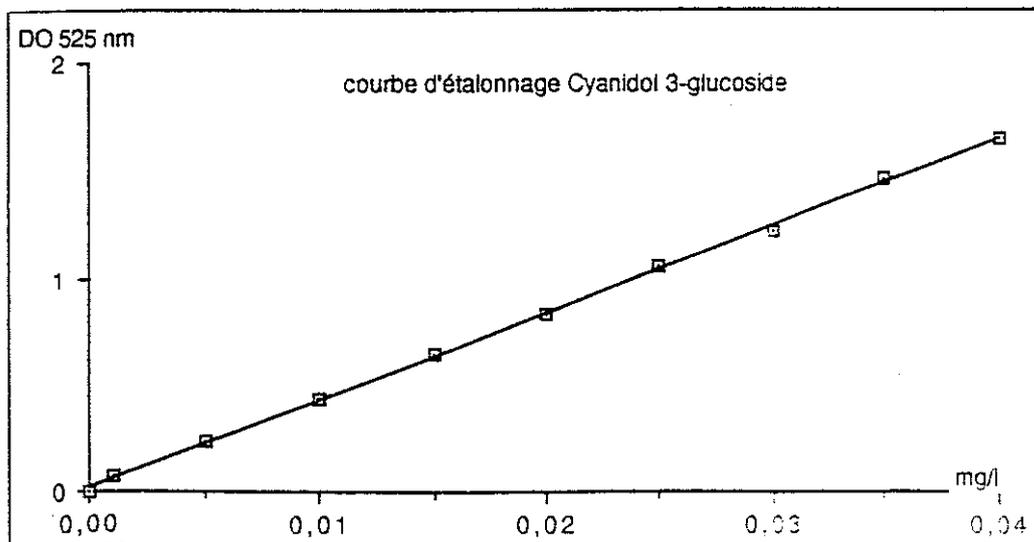
Les différentes dilutions sont préparées à partir d'une solution mère dont la concentration est de 0,1 g/l (2 mg de glucoside de cyanidol dans 20 ml de méthanol chlorhydrique à 1 %).

Le tableau suivant rassemble les valeurs de densité optique (D-O) de la gamme étalon, en fonction de la concentration de la solution.

Concentration g/l	0,04	0,02	0,03	0,01	0,005	0,001	0,015	0,025	0,035
D.O. à 525 nm	1,6494	0,8339	1,2233	0,4279	0,2287	0,0688	0,6506	1,0606	1,4694

A partir de ce tableau, une courbe d'étalonnage du cyanidol-3 glucoside a été réalisée.

NB : le blanc dans ce cas est réalisé avec du méthanol chlorhydrique à 1 %.



I-2-LES BAIES

I-2-1-Préparation des baies :

Avant de procéder à l'extraction des anthocyanes, les baies congelées ont d'abord été décongelées à température ambiante.

I-2-2-Protocole expérimental :

Il est identique à celui utilisé pour les feuilles.

- 5 grammes de baies exactement pesés, sont mis dans un mortier. A l'aide du pylon, les baies sont bien écrasées, et sont extraites par 20 ml du mélange méthanol acide chlorhydrique (99 - 1).

- la solution d'extraction est filtrée, puis le résidu se trouvant sur le filtre est récupéré, et à nouveau écrasé et extrait par MeOH - HCl 1 % : 3 extractions sont en tout réalisées.

- les 3 filtrats et les solutions de rinçage sont rassemblés puis transvasés quantitativement dans un ballon pour la concentration sous pression réduite sans aller jusqu'à siccité Le résidu liquide d'environ 1 ml est repris par 30 ml d'eau acidifiée (H₂O - HCl : 99 - 1) puis est mis dans une ampoule à décanter.

- cette solution est extraite 2 fois par 30 ml d'acétate d'éthyle. Les phases acétate d'éthyle sont rassemblées puis lavées par 10 ml d'eau acide.

- la solution aqueuse et l'eau de lavage sont évaporées sous vide pendant 5 minutes.

Le bain-marie dans lequel baigne le ballon contenant la solution d'anthocyanes, ne doit pas dépasser pas une température de 40° C. En effet, ceci pour ne pas dégrader les anthocyanes.

- la solution aqueuse restante est transvasée dans une fiole jaugée de 100 ml puis complétée à 100 ml avec du méthanol acide (MeOH - HCl : 99 - 1).

Cette solution est la solution mère.

- 1 ml de cette solution mère est prélevé puis complété à 10 ml avec du méthanol chlorhydrique.

Cette dilution permettra le dosage des anthocyanes au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 535 nm.

Remarque :

Pour *Vaccinium myrtillus*, la dilution à partir de la solution mère sera de 1 ml complété à 20 ml avec du MeOH - HCl 1 % (au lieu de 1 dans 10), car la concentration en anthocyanes est nettement plus importante.

I-2-3-Réalisation de la gamme étalon :

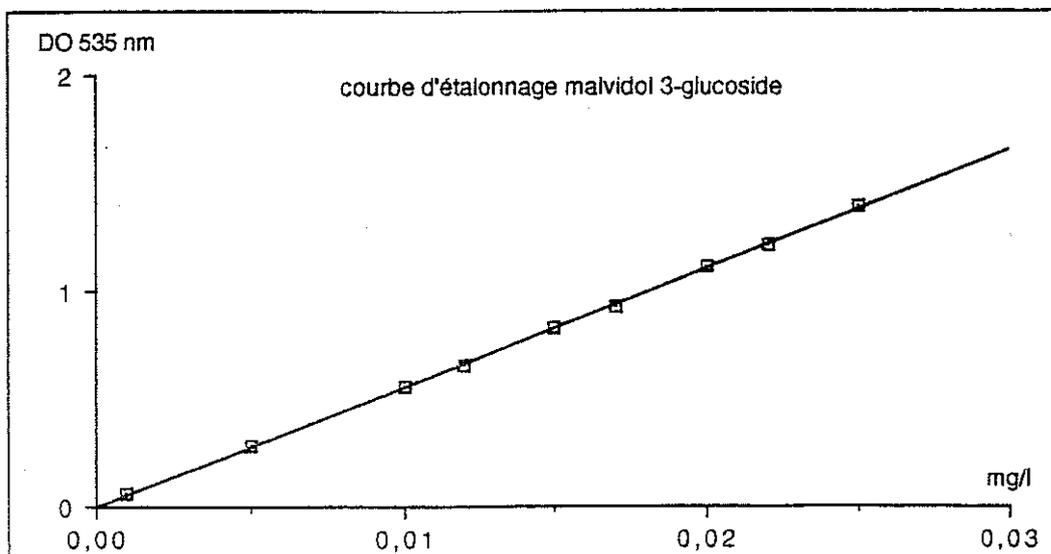
Le produit de référence est le malvidol-3 glucoside, anthocyanoside majoritaire des baies de *Vaccinium corymbosum*.

Il absorbe dans le visible à 535 nm.

Comme précédemment, les dilutions sont préparées à partir d'une solution mère de concentration 0,1 g/l : 2 mg de glucoside de malvidol dans 20 ml de MeOH - HCl 1 %. Le tableau suivant indique les densités optiques des différentes dilutions de l'anthocyane majoritaire. Le blanc est le méthanol chlorhydrique à 1 %.

Concentration g/l	0,02	0,01	0,005	0,025	0,017	0,022	0,012	0,001
D.O. à 535 nm	1,0262	0,5212	0,2764	1,2576	0,8606	1,1203	0,6205	0,0797

A partir de ce tableau, une courbe d'étalonnage du malvidol-3-glucoside a été réalisée.



II-DOSAGES REALISES

II-1-LES FEUILLES D'AUTOMNE

Trois essais ont été réalisés pour chaque échantillon de myrtille.

Nous avons travaillé sur 9 échantillons, les mêmes que ceux utilisés pour le dosage des minéraux :

- VMF : *Vaccinium myrtillus* feuille,
- BCFF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop feuille
origine française,
- BEFF : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
origine française,
- BLFF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
origine française,
- DAFF : *Vaccinium corymbosum* variété Darrow feuille
origine française,
- BCFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop feuille
origine allemande,
- BEFA : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
origine allemande,
- BLFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
origine allemande,
- VAF : *Vaccinium angustifolium* feuille.

Nous n'avons pas tenu compte du lieu de récolte pour la même raison évoquée lors du dosage des minéraux. Il faut préciser que le ramassage des feuilles s'est déroulé vers fin Septembre, début Octobre alors que les feuilles étaient encore vertes pour la plupart. Cette précision permettra d'expliquer les résultats obtenus.

II-2-LES FEUILLES DE PRINTEMPS

Tous les échantillons ont été prélevés au mois de Juin, sauf les variétés BCFA (R) et BLFA (R) qui ont été ramassées aux mois de Mai et de Juin.

Nous avons tenu compte des lieux de récolte pour ces échantillons.

- VMF : *Vaccinium myrtillus* feuille
 VAF : *Vaccinium angustifolium* feuille
 BEFF : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
 origine française.
 Lieu de récolte :
 (BS) à Pierrefite (19)
 (C) à Aubusson (23)
 (BZ) à Eymoutiers (87)
 (J) à Egletons (19)
 (MJ) à Meymac (19).
- BEFA : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
 origine allemande.
 Lieu de récolte :
 (R) à Chaumeil (19)
 Récolte en Mai (RM) et en Juin (RJ).
- BEFF : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
 origine française
 Lieu de récolte :
 (BZ) à Eymoutiers (87)
 (J) à Egletons (19)
 (MJ) à Meymac (19).
- BCFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop feuille
 origine française.
 Lieu de récolte :
 (BN) à La Nouaille (23)
 (R) à Chaumeil (19), en Mai (RM) et en Juin (RJ).
- BLFF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
 origine française.
 Lieu de récolte :
 (BZ) à Eymoutiers (87)
 (J) à Egletons (19)
 (MJ) à Meymac (19).
- BLFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
 origine allemande.
 Lieu de récolte :
 (R) à Chaumeil (19), en Mai (RM) et en Juin (RJ)
 (BN) à La Nouaille (23).

DAFF : *Vaccinium corymbosum* variété Darrow feuille
origine française.
Lieu de récolte :
(BZ) à Eymoutiers (87).

II-3-LES BAIES

Nous avons réalisé 2 essais pour tous les échantillons. Toutes les variétés ont été récoltées entre fin Juillet pour les plus précoces et début Septembre pour les plus tardives.

Les échantillons suivants ont été analysés :

- VMB : *Vaccinium myrtillus* baie
VAB : *Vaccinium angustifolium* baie
DABF : *Vaccinium corymbosum* variété Darrow baie
origine française
Lieu de récolte :
(C) à Aubusson (23)
(BZ) à Eymoutiers (87).
- BLBF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta baie
origine française.
Lieu de récolte :
(C) à Aubusson (23)
(J) à Egletons (19).
- BLBA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta baie
origine allemande
Lieu de récolte :
(R) à Chaumeil (19)
(BN) à La Nouaille (23).
- BEBF : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley baie
origine française.
Lieu de récolte :
(C) à Aubusson (23)
(MJ) à Meymac (19)
(J) à Egletons (19)
(BZ) à Eymoutiers (87).

- BEBA : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley baie
origine allemande.
Lieu de récolte :
(R) à Chaumeil (19)
(BN) à La Nouaille (23)
- BCBF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop baie
origine française.
Lieu de récolte :
(MJ) à Meymac (19)
(J) à Egletons (19)
(BZ) à Eymoutiers (87).
- BCBA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop baie
origine allemande.
Lieu de récolte :
(R) à Chaumeil (19)
(BN) à La Nouaille (23).

III- RESULTATS ET ANALYSES DES RESULTATS

III-1-LES FEUILLES D'AUTOMNE

III-1-1-Résultats :

Les résultats sont exprimés en pourcentage, c'est-à-dire en grammes d'anthocyanes pour 100 g de matière sèche.

Sur les 9 échantillons étudiés, seulement 3 ont des taux d'anthocyanes suffisamment élevés pour être dosés. Pour les 6 autres échantillons, les anthocyanes sont à l'état de traces.

Le tableau n° 18 regroupe les teneurs en anthocyanes en % des feuilles d'automne.

Echantillons	Essai 1	Essai 2	Moyenne
VMF	0,231	0,209	0,22
BLFA	0,235	0,231	0,233
BCFF	0,148	0,164	0,156

Tableau N° 18

VMF : *Vaccinium myrtillus* feuille

BLFA : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
origine allemande

BCFF : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop feuille
origine française.

Le maximum d'absorption dans le visible se situe à 525 nm, qui correspond à l'anthocyane majoritaire des feuilles qui est le cyanidol - 3 glucoside.

III-1-2-Analyses des résultats :

Les feuilles étudiées ont été ramassées encore vertes pour la plupart. Or, d'après POURRAT (1978), les feuilles de myrtilles prennent à l'automne une teinte rouge caractéristique, signe de la présence d'anthocyanes.

Les auteurs ne donnent pas cependant de chiffres sur les concentrations en anthocyanes de ces feuilles. Des comparaisons avec notre étude ne sont donc pas possibles.

Nous pouvons seulement conclure que la récolte a été faite avant l'apparition des anthocyanes dans les feuilles. Par conséquent, il serait intéressant de faire une étude des anthocyanes au moment où les feuilles ont leur couleur rouge caractéristique.

III-2-POUR LES FEUILLES DE PRINTEMPS

III-2-1-Résultats :

La présence d'anthocyanes n'a pas été détectée dans les feuilles vertes récoltées en Juin.

Par contre, pour les feuilles récoltées en Mai, feuilles très jeunes de coloration rougeâtre, nous avons eu la surprise d'obtenir des concentrations en anthocyanes non négligeables.

Le tableau n° 19 correspond au taux d'anthocyanes en % contenus dans les feuilles de printemps.(g pour 100 g de MS).

Echantillons	Dosage 1	Dosage 2	Dosage 3	Moyenne
BCFA (RM)	0,12	0,141	0,143	0,135
BEFA (RM)	0,175	0,129	0,149	0,148
BLFA (RM)	0,131	0,169	0,166	0,155

Tableau N° 19

- BCFA (RM) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluecrop feuille
origine allemande, récoltée en Mai à Chaumeil (19).
- BEFA (RM) : *Vaccinium corymbosum* variété Berkeley feuille
origine allemande, récoltée en Mai à Chaumeil (19)
- BLFA (RM) : *Vaccinium corymbosum* variété Bluetta feuille
origine allemande, récoltée en Mai à Chaumeil (19)

III-2-2-Analyse des résultats :

Les résultats obtenus pour les feuilles récoltées en Mai peuvent s'expliquer par le phénomène suivant .

Nous savons que quelques jours avant la cueillette des feuilles du mois de Mai, la région des myrtilleiraies a subi de fortes gelées. Or, d'après GUIGNARD JL (1974), la formation des anthocyanes est stimulée par les basses températures ou la chaleur.

Ceci semblerait expliquer nos résultats, et nous pouvons donc considérer qu'ils ne sont pas représentatifs d'une situation normale.

Par conséquent, nous pouvons conclure que les feuilles de printemps ne contiennent pas ou peu d'anthocyanes. Cependant, aucune étude ne permet de confirmer ce phénomène.

III-3-LES BAIES

III-3-1-Résultats :

Les résultats sont indiqués dans le tableau n° 20 et sont exprimés en grammes d'anthocyanes pour 100 grammes de baies fraîches.

Le tableau n° 21 regroupe les moyennes des teneurs en anthocyanes, par variétés (origines confondues), et le pourcentage d'anthocyanes pour chaque variété par rapport à *Vaccinium myrtillus*.

Pour l'ensemble des échantillons, au spectrophomètre, le maximum d'absorption dans le visible se situe à 535 nm, que ce soit pour la myrtille sauvage ou pour les myrtilles cultivées.

Echantillons	Essai 1	Essai 2	Moyenne
VMB (CH)	0,92	0,86	0,89
VAB (C)	0,588	0,584	0,586
DABF (C)	0,284	0,376	0,330
DABF (BZ)	0,244	0,214	0,229
BLBF (C)	0,12	0,252	0,205
BLBF (MJ)	0,22	0,178	0,199
BLBF (J)	0,256	0,254	0,255
BLBF (BZ)	0,256	0,318	0,287
BLBA (R)	0,296	0,338	0,317
BLBA (BN)	0,264	0,264	0,264
BEBF (C)	0,134	0,144	0,140
BEBF (MJ)	0,162	0,136	0,149
BEBF (J)	0,150	0,108	0,129
BEBF (BZ)	0,206	0,244	0,225
BEBA (BN)	0,136	0,178	0,157
BEBA (R)	0,218	0,194	0,206
BCBF (MJ)	0,354	0,268	0,311
BCBF (J)	0,202	0,244	0,223
BCBF (BZ)	0,220	0,194	0,257
BCBA (BN)	0,112	0,136	0,124
BCBA (R)	0,128	0,178	0,153

Tableau n° 20 : taux d'anthocyanes des baies en % par rapport aux baies fraîches, des différentes variétés de myrtilles.

Variétés ou espèces	Moyenne	%/ <i>Vaccinium myrtillus</i>
<i>V. angustifolium</i>	0,586	66 %
V. C. Bluetta française	0,236	26 %
V.C. Bluetta allemande	0,290	33 %
V. C. Berkeley française	0,163	18 %
V. C. Berkeley allemande	0,182	20,5 %
V. C. Bluecrop française	0,264	30 %
V. C. Bluecrop allemande	0,138	15,5 %
V. C. Darrow	0,280	31 %

Tableau N° 21 : % d'anthocyanes des différentes variétés par rapport à *Vaccinium myrtillus*.

III-3-2-Analyses des résultats :

Ces résultats confirment bien la forte teneur en anthocyanes des baies de *Vaccinium myrtillus* : 0,90 %, c'est-à-dire 0,90 g d'anthocyanes pour 100 g de baies fraîches. Ce chiffre est nettement plus élevé que celui cité par PARIS et al (1971) qui donnent un rendement de 0,5 % du fruit frais. Seulement, ces 0,5 % sont dûs à un rendement d'extraction de type industriel (procédé POURRAT), alors qu'il s'agit ici d'un dosage proprement dit.

Non loin derrière *Vaccinium myrtillus*, se situe *Vaccinium angustifolium* avec une concentration en anthocyanes de 0,58 %, qui correspond à 66 % de la teneur en anthocyanes des baies de *Vaccinium myrtillus*.

Puis viennent les différentes variétés de *Vaccinium corymbosum* avec des teneurs en anthocyanes variant de 0,12 % à 0,33 %. Ces valeurs sont voisines de celles de POURRAT (1973) qui fait état d'un rendement industriel de 0,35 à 0,40 % pour *Vaccinium corymbosum*. BALLINGER (1972) a dosé les anthocyanes totaux chez *Vaccinium corymbosum*, et rapporte des teneurs variant de 0,025 % pour une variété hybride à 0,49 % pour la variété Croatan.

IV- DISCUSSION

Les baies des différentes variétés de myrtilles cultivées renferment donc des concentrations en anthocyanes inférieures de moitié (dans le meilleur des cas) à celles de *Vaccinium angustifolium*, et des 2 tiers par rapport à *Vaccinium myrtillus*.

Pour les anthocyanes contenus dans les feuilles de myrtilles, leur présence et leur teneur varient en fonction du stade végétatif de la plante.

En effet, les feuilles jeunes ne contiennent pas d'anthocyanes (sauf exception dans notre étude), contrairement aux feuilles d'automne. Les teneurs en anthocyanes de ces dernières peuvent varier de 0,15 à 0,25 % de matière sèche, selon nos résultats. Mais, rappelons que lors de notre étude, les feuilles avaient été ramassées trop tôt, alors qu'elles étaient encore vertes. A ce stade, les anthocyanes n'étaient pas encore synthétisés.

Nous pouvons donc supposer que les feuilles de myrtilles, ramassées au moment de leur coloration rouge maximale, peuvent fournir des concentrations en anthocyanes nettement plus intéressantes que celles trouvées dans notre étude.

C-CONCLUSION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE

Les baies fraîches de *Vaccinium angustifolium* renferment 0,6 % d'anthocyanes, et celles de *Vaccinium corymbosum* de 0,12 à 0,32 % selon les variétés.

Ces pourcentages sont inférieurs à ceux des baies de la myrtille sauvage, *Vaccinium myrtillus*, qui sont de l'ordre de 0,8 à 0,9 %.

Si, sur le plan quantitatif, *Vaccinium corymbosum* et *Vaccinium angustifolium* sont différents de *Vaccinium myrtillus*, sur le plan qualitatif, les anthocyanes de ces trois espèces sont comparables (étude bibliographique).

Les taux faibles des anthocyanes des myrtilles cultivées par rapport à la myrtille sauvage, ne sont cependant pas inintéressants. En effet, si on compare les myrtilles cultivées au cassis, *Ribes nigrum*, on constate que la teneur en anthocyanes des baies de cassis, qui est de l'ordre de 0,10 à 0,41 % (GAAS (1987)), est tout à fait comparable à celle des baies de myrtilles cultivées.

Le cassis, plante de la famille des Saxifragacées dont les baies sont inscrites à la Pharmacopée Française, est utilisé en thérapeutique pour la richesse en pigments anthocyaniques de ses baies, dans les mêmes domaines que ceux de la myrtille sauvage :

- d'une part, pour améliorer la microcirculation, en renforçant la résistance des capillaires et en diminuant leur perméabilité, dans les maladies veineuses (jambes lourdes, varices, hémorroïdes, crampes).
- d'autre part, pour améliorer la vision nocturne et crépusculaire en contribuant à la régénérescence du pourpre rétinien, dans le domaine ophtalmologique.

Les quatre dérivés majeurs des baies de cassis sont des anthocyanosides du cyanidol et du delphinidol.

Donc, pourquoi les baies de myrtilles cultivées, *Vaccinium corymbosum* et *Vaccinium angustifolium*, ne pourraient-elles pas être utilisées en thérapeutique, pour les mêmes propriétés que le cassis ou la myrtille sauvage ?

Concernant les anthocyanes contenus dans les feuilles âgées des myrtilles cultivées, les variétés Bluetta origine allemande et Bluecrop origine française de *Vaccinium corymbosum* possèdent des taux de l'ordre de 0,15 à 0,25 % de matière sèche.

Il faut rappeler que ces valeurs ont été trouvées dans des feuilles encore vertes, et qu'elles sont sûrement inférieures à celles que l'on aurait pu obtenir avec des feuilles récoltées plus tard (au stade où elles sont bien rouges).

Par conséquent, pourquoi les feuilles âgées des myrtilles cultivées ne pourraient-elles pas constituer une matière première de choix pour l'extraction des anthocyanes ?

Sur le plan de la composition minérale, si les baies ne présentent que peu d'intérêts, les feuilles de myrtilles cultivées sont une bonne source de minéraux.

Elles sont notamment très riches en manganèse, puisque la teneur en cet élément représente 10 fois sa teneur moyenne dans les feuilles des végétaux, mais sont également une source non négligeable de fer, de chrome et de cuivre.

Ceci est d'autant plus intéressant que ces minéraux sont préconisés dans de nombreux états pathologiques, seuls ou en association.

Donc, les feuilles des myrtilles cultivées ne pourraient-elles pas être exploitées dans le domaine de l'oligothérapie ?

CONCLUSION

La myrtille sauvage, *Vaccinium myrtillus*, bien connue pour les qualités gustatives de ses fruits, est utilisée par l'industrie pharmaceutique pour l'extraction des anthocyanosides.

La feuille et le fruit séchés sont utilisés en phytothérapie, mais les fruits frais et secs ont été inscrits à la Pharmacopée Française en 1992.

Vaccinium myrtillus, qui a servi de référence tout au long de cette étude est connu en thérapeutique pour l'activité vitaminique P des anthocyanes de ses baies, et pour les propriétés antidiarrhéique et hypoglycémiantes de ses feuilles. Ces dernières sont traditionnellement utilisées dans le traitement symptomatique des diarrhées légères, et les baies dans le traitement des manifestations de l'insuffisance veineuse (Bulletin officiel (1990)).

Les anthocyanes, véritable support thérapeutique et pharmacologique des baies de *Vaccinium myrtillus*, sont des hétérosides du delphinidol, du cyanidol, du péonidol, du pétunidol et du malvidol.

De notre étude expérimentale, il ressort que les anthocyanes des baies des myrtilles cultivées, *Vaccinium corymbosum* et *Vaccinium angustifolium*, bien que quantitativement inférieurs à ceux de la myrtille sauvage, sont comparables, en teneur, à ceux des baies de cassis, *Ribes nigrum*, plante inscrite à la Pharmacopée Française et utilisée en thérapeutique pour les mêmes propriétés que la myrtille sauvage.

Les baies des myrtilles cultivées pourraient donc être exploitées dans le domaine pharmaceutique, d'une part en phytothérapie comme succédané des baies de *Vaccinium myrtillus* et de *Ribes nigrum*, et d'autre part pour l'extraction ou la préparation d'extraits enrichis en anthocyanosides.

Cette étude expérimentale a également mis en évidence le fait que les feuilles de myrtilles cultivées, actuellement non utilisées, pourraient constituer une source intéressante de minéraux (surtout de manganèse) et accessoirement un complément pour l'extraction des anthocyanes (dans les feuilles âgées).

Donc, dans le cadre d'une valorisation des myrtilleraies, ou dans l'éventualité d'une reconversion si le marché alimentaire venait à être saturé, il serait possible d'orienter la production des myrtilles cultivées vers le domaine pharmaceutique.

Et dans ce cas, d'autres perspectives sont à envisager comme par exemple, l'étude chimique et éventuellement l'étude pharmacologique des myrtilles cultivées, en comparaison toujours avec la myrtille sauvage.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- AZAR (M), VERETTE (E), BRUN (S)
"Identification of some phenolic compounds in bilberry juice *Vaccinium myrtillus*".
J. of Food Sci., 1987, **52** (5), 1255 - 1257
- 2- BACH (D), MASCRE (M), DEYSSON (G)
"Cours de botanique générale".
Sedes, Paris, 1951, II.
- 3 - BAJ (A), BOMBARDELLI (E), GABETTA (B), MARTINELLI (E.M)
"Qualitative and quantitative evaluation of *Vaccinium myrtillus* anthocyanins by high-resolution gas chromatography and high-performance liquid chromatography".
J. of Chromato. 1983, **279**, 365 - 372
- 4 - BALLINGER (W.E), MANESS (E.P), KUSHMAN (L.J)
"Anthocyanins in ripe fruit of the highbush blueberry, *Vaccinium corymbosum* L".
J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1970, **95** (3), 283 - 285
- 5 - BALLINGER (W.E), MANESS (E.P), GALLETTA (G.J), KUSHMAN (L.J)
"Anthocyanins of ripe fruit of a "Pink-Fruited" hybrid of highbush blueberries, *Vaccinium corymbosum* L."
J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1972, **97** (3), 381 - 384
- 6 - BALLINGTON (J.R), BALLINGER (W.E), MANESS (E.P)
"Interspecific differences in the percentage of anthocyanins, aglycones, and aglycone-sugars in the fruit of seven species of blueberries".
J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1987, **112** (5), 859 - 864
- 7 - BENK (E), BERGMANN (R)
"Ein beitrag zur kenntniss des Wald-Heidelberrmutter-saftes"
Riechstoffe, Aromen, Kosmetica, 1977, **12**, 333
- 8 - BONNIER (G)
"Flore complete de France et de Belgique"
Orlhac, Paris, 1934, VII.

- 9 - BOURZEIX (M)
"Séparation de différentes familles de constituants phénoliques des extraits de raisins, des moûts concentrés et des vins rouges".
Réunion annuelle groupes polyphénols, Logrono, Espagne, 1979
- 10 - BRENNEISSEN (V.R), STEINEGGER (E)
"Zur analytik der polyphenole der früchte von *Vaccinium myrtillus* L (Ericaceae)".
Pharm. Acta. Helv., 1981, **56** (7), 180
- 11 - BRUNETON (J)
"Eléments de Phytochimie et de Pharmacognosie"
Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1987
- 12 - BULLETIN OFFICIEL
"Avis aux fabricants concernant les demandes d'autorisation de mise sur le marché des médicaments à base de plantes"
Ministère des affaires sociales et de la solidarité
Fascicule spécial n° 90 / 22 bis, 1990.
- 13 - BUSHWAY (R. J), MC GANN (D.F), COOK (W.P), BUSHWAY (A.A)
"Mineral and vitamin content of lowbush blueberries (*Vaccinium angustifolium* Ait.)"
J. Food. Sci., 1983, **48** (6), 1878 - 1880
- 14 - CHAPPUIS (P)
"Les oligoéléments en médecine et biologie"
Lavoisier Tec & doc, Paris, 1991
- 15 - CRISTONI (A), MAGISTRETTI (M.J)
"Antiulcer and healing activity of *Vaccinium myrtillus* anthocyanosides"
Il Farmaco, 1987, **42** (2), 29 - 43
- 16 - DELAVEAU (P)
"La myrtille"
Actual. Pharma., 1980, **169**, 33 - 34

- 17 - DETRE (Z), JELLINEK (H), MISKULIN (M), ROBERT (A.M)
"Studies on vascular permeability in hypertension : action of anthocyanosides"
Clin. Physiol. Biochem, 1986, 4 (2), 143 - 149

- 18- ECK (P)
"Blueberry - culture"
Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1966.

- 19 - FRANCIS (F.J), HARBORNE (J.B), BARKER (W.G)
"Anthocyanins in the lowbush blueberry, *Vaccinium angustifolium*"
J. Food. Sci, 1966, 31 (4), 583 - 587

- 20 - FRIEDRICH (V.H), SCHÖNERT (J)
"Untersuchungen über einige Inhaltsstoffe der blätter und früchte von *Vaccinium myrtillus*"
Planta Med., 1973, 24 (1), 90

- 21- GAAS (D.A)
"Chemical composition of fruits of *Ribes L.* species of central Yakutia".
Rastit. Resur., 1987, 23 (1), 76-80.

- 22 - GALIMARD (J)
"Les Vacciniées et, en particulier, le *Vaccinium myrtillus* en thérapeutique"
Thèse de médecine, Paris, 1939, in TRONCHE (F), 1991

- 23 - GARNIER (G), BEZANGER-BEAUQUESNE (L), DEBRAUX (L)
"Ressources médicinales de la flore française"
Vigot, Paris, 1961, II.

- 24 - GAULT (J.B)
"Utilisation de certaines plantes dans le traitement du diabète"
Thèse Doct. Pharm : Strasbourg, 1985

- 25 - GERHARDT (G), SINNWELL (V), KRAUS (L)
"Isolierung von Quercetin - 3 - glucuronid aus Heidelbeer und Rausch - berrblättern durch DCCC"
Planta med., 1989, 55 (2), 200 - 201

- 26 - GIRRE (L)
"Connaitre et reconnaitre les plantes médicinales"
Ouest France, 1980
- 27 - GUIGNARD (JL)
"Abrégé de biochimie végétale"
Masson, Paris, 1974
- 28 - HIRVI (T), HONKANEN (E)
"The aroma of blueberries"
J. Sci. Food. Agric., 1983, **34**, 992 - 998
- 29 - LEIBOVITZ (N)
"Les myrtilles : *Vaccinium myrtillus* L. et *Vaccinium corymbosum* L.
(Ericacées)"
Thèse Doct. Pharm., Besançon, 1988
- 30 - LIETTI (A), CRISTONI (A), PICCI (M)
"Studies on *Vaccinium myrtillus* anthocyanosides I : vasoprotective and
antiinflammatory activity"
Arzneim - Forsch, 1976, **26**, 829 - 832
- 31 - LOUE (A)
"Les oligoéléments en agriculture"
La nouvelle librairie, Agri-Nathan International, Paris, 1986
- 32 - MAKUS (D.J), BALLINGER (W.E)
"Characterization of anthocyanins during ripening of fruit of *Vaccinium
corymbosum*, L. Wolcott"
J. Amer. Soc. Hort. Sci, 1973, **98** (1), 99 - 101
- 33 - MARKERT (B)
"Distribution of chemical elements in *Vaccinium myrtillus* (blueberry) :
basic problems for representative sampling of plants for multi-elements
analysis in ecosystems"
Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 1989, **333** (1), 11 - 14

- 34 - MARTINELLI (E.M), BAJ (A), BOMBARDELLI (E)
"Computer-aided evaluation of liquid-chromatographic profiles for anthocyanins in *Vaccinium myrtillus* fruits"
Ana. chim. Acta., 1986, **191**, 275 - 281
- 35 - MASCLEF (A)
"Atlas des plantes de France"
Belin, Paris, 1987
- 36 - MASSÉ (P), Ph. D
"La nutrition : l'alliée de la médecine moderne"
Gaétan Morin , Montréal, 1987
- 37 - MORAZZONI (P), MAGISTRETTI (M.J)
"Activity of Myrtocian*, an anthocyanoside complex from *Vaccinium myrtillus* (VMA) on platelet aggregation and adhesiveness"
Fitoterapia, 1990, **61** (1), 13 - 21
- 38 - PARIS (M), HURABIELLE (M)
"Abrégé de matière médicale - Pharmacognosie"
Masson, 1981, I
- 39 - PARIS (R), MOYSE (H)
"Précis de matière médicale"
Masson, Paris, 1971, III
- 40- PHARMACOPEE FRANCAISE
Xème édition.
- 41 - PICARD (H)
"Utilisation thérapeutique des oligoéléments"
Maloine, Paris, 1975
- 42 - POGORZELSKI (E)
"Phenolic compounds of some fruit wines. Part I : Phenylcarboxylic acids, catechins and flavones"
Acta Alim. Polonica., 1976, **2** (1-2), 23

- 43 - POLETTI (A)
"Fleurs et plantes médicinales"
Delachaux & Niestlé, Neuchâtel, 1982
- 44 - POLLOCK (J), STEVENS (R)
"Dictionary of organic compounds"
Eyre and spottiswoode, London, 1965
- 45 - POURRAT (H), TRONCHE (P), POURRAT (A)
"Nouveau procédé d'extraction des glucosides d'anthocyanes"
Bull. Soc. Chim. France, 1966, (6), 1918 - 1920
- 46 - POURRAT (H), BASTIDE (P), TRONCHE (P), POURRAT (A),
DORIER (P)
"Préparation et activité thérapeutique de quelques glucosides
d'anthocyanes"
Bull. Chim. Thérap., 1967, 2 (1), 33 - 38
- 47 - POURRAT (H), POURRAT (A)
"Recherches sur les glycosides d'anthocyanes de *Vaccinium
corymbosum* L."
Plant. Med. Phytother., 1973, 7 (3), 247 - 249
- 48 - POURRAT (H)
"The chemical composition of some *Vaccinium corymbosum* variétés"
Acta. Hortic, 1977, 61, 205 - 206
- 49 - POURRAT (H), GUICHARD (J.P), POURRAT (A), LAMAISON (J.L)
"Anthocyanes et flavones des feuilles de *Vaccinium corymbosum* L."
Plant. med. et phytothér., 1978, 12 (3), 212 - 216
- 50 - ROBERT (A.M), MISKULIN (M), GODEAU (G), TIXIER (J.M)
"Action of anthocyanosides on the permeability of the blood-brain-
barrier"
Frontiers of matrix biology, 1979, 7, 336 - 349
- 51 - ROUHER (F), SOLE (P), OFFRET (G), BERNARD (J.A)
"Peut-on améliorer la vision nocturne des conducteurs automobiles ?"
Ann. Méd. Accidents Trafic, 1964, 3 - 4

- 52 - SCHAUBENBERG (P), PARIS (F)
"Guide des plantes médicinales"
Delachaux & Niestlé, Paris, 1977
- 53 - SCOTT (M.L)
"Nutrition of humans and selected animal species"
A Wiley-Interscience publication, 1986
- 54 - SHEPPARD (S.C)
"A field and literature survey, with interpretation, of elemental concentrations in blueberry (*Vaccinium angustifolium*)"
Can. J. Bot., 1991, **69** (1), 63 - 77
- 55 - SIMARD (R.E), BOURZEIX (M), HEREIDA (N)
"Estimation qualitative et quantitative de la matière colorante des jus et vins de fruits".
Canadian institute of food science and technology, 1980, **13** (3), 115 - 117
- 56 - SOLE (P), RIGAL (D), PEYRESBLANQUES (J)
"Effets du chlorure de cyanosides et de l'héliénène sur la vision mésopique et scotopique dans la myopie et l'héméralopie"
J. Fr. ophthalmol., 1984, **7** (1), 35 - 39
- 57 - TRONCHE (F)
"La myrtille, *Vaccinium myrtillus* L. : chimie et pharmacognosie"
Thèse Doct. Pharma., Limoges, 1991
- 58 - UNDERWOOD (E.J)
"Trace elements in human and animal nutrition"
Academic Press, New York, 1971
- 59 - VERETTE (E)
"Approche analytique de l'extrait anthocyanosidique préparé à partir de jus de myrtilles fermentées. Etude de l'évolution de quelques composés"
Rapport de D.E.A, Montpellier, 1982
- 60- VIDAL
Dictionnaire, 1993.

**TABLE DES
MATIERES**

PLAN.....	7
INTRODUCTION.....	8
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
A- ETUDE BOTANIQUE.....	12
I-CLASSIFICATION BOTANIQUE.....	12
I-1-La Myrtille dans la classification des végétaux	12
I-2-Le genre <i>Vaccinium</i>	12
II-VACCINIUM MYRTILLUS L.....	13
III-VACCINIUM CORYMBOSUM L.....	15
IV-VACCINIUM ANGUSTIFOLIUM AIT.....	16
B- ETUDE CHIMIQUE.....	17
I-COMPOSITION CHIMIQUE DE <i>VACCINIUM MYRTILLUS</i>	17
I - 1 - ETUDE DES FEUILLES.....	17
I - 1 -1- Les éléments minéraux.....	17
I -1-2- Glucides.....	19
I -1-3- Vitamines.....	19
I -1-4- Acides organiques.....	20
I -1-5- Acides phénols.....	20
I -1-6 - Flavonoïdes.....	21
I -1-6-1 - Les flavonoïdes au sens strict.....	21
I -1-6-2- Les flavonoïdes au sens large.....	22

I -1-7- Composés triterpéniques	23
I -1-8- L'arbutoside	23
I -1-9- La "Néomyrtilline"	24
I-2- ETUDE DES BAIES.....	24
I-2-1- L'eau.....	24
I-2-2- Eléments minéraux.....	25
I -2-3-Glucides.....	26
I -2-4- Vitamines.....	26
I -2-5- Acides organiques.....	26
I -2-6- Substances volatiles	27
I -2-7- Acides phénols.....	27
I -2-8- Flavonoïdes.....	28
I -2-8-1- Les flavonols	28
I -2-8-2-Catéchols.....	29
I -2-8-3- Tanins ou proanthocyanidols.....	29
I -2-9- Les anthocyanes	29
I -2-9-1-Généralités sur les anthocyanes.....	30
I -2-9-2-Les anthocyanes dans les baies de <i>Vaccinium</i> <i>myrtillus</i>	32
I -2-9-3- Conclusion.....	36
II - COMPOSITION CHIMIQUE DE VACCINIUM <i>CORYMBOSUM</i>.....	37
II-1-ETUDE DES FEUILLES.....	37
II-1-1-Acides organiques.....	37
II-1-2-Flavonoïdes.....	37
II-1-3-Anthocyanes.....	38
II-1-3-1-Identification des anthocyanidines.....	38
II-1-3-2-Identification des sucres.....	39

II-2-ETUDE DES BAIES.....	39
II-2-1-Minéraux.....	39
II-2-2-Vitamines.....	39
II-2-3-Acides organiques.....	40
II-2-4-Substances volatiles.....	40
II-2-5-Les anthocyanes.....	42
III-COMPOSITION CHIMIQUE DE VACCINIUM ANGUSTIFOLIUM.....	46
III-1-ETUDE DES FEUILLES.....	46
III-2-ETUDE DES BAIES.....	47
III-2-1-Eléments minéraux.....	47
III-2-2-Vitamines.....	48
C-PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES DE VACCINIUM MYRTILLUS.....	50
I-PROPRIETES DES FEUILLES.....	50
I-1-PROPRIETE HYPOGLYCEMIANTE.....	50
I-1-1-Etude.....	50
I-1-2-Conclusion.....	51
I-2-PROPRIETE ANTISEPTIQUE URINAIRE.....	51
I-3-PROPRIETES ASTRINGENTE ET ANTIDIARRHEIQUE.....	51
I-4-PROPRIETE ANTIFONGIQUE.....	51
II-PROPRIETES DES BAIES.....	52
II-1-PROPRIETES DES ANTHOCYANES.....	52
II-1-1-Activité vitaminique P.....	52
II-1-2>Action des anthocyanosides sur la vision nocturne.....	53
II-1-3>Action sur les fonctions plaquettaires.....	54

II-1-4-Action antioedémateuse	55
II-1-5-Actions cicatrisante et antiulcéreuse	55
II-1-6-Autres propriétés des anthocyanosides.....	56
 II-2-AUTRES PROPRIETES DES BAIES.....	 57
II-2-1-Actions astringente et antidiarrhéique	57
II-2-2-Action antimicrobienne	57
 III-CONCLUSION SUR LES PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES DE <i>VACCINIUM MYRTILLUS</i>.....	 58
 D-INTERETS THERAPEUTIQUES DES ELEMENTS MINERAUX.....	 59
 I-GENERALITES SUR LES OLIGOELEMENTS.....	 59
I-1-ESSENTIALITE DES OLIGOELEMENTS.....	59
I-2- ROLE DES OLIGOELEMENTS.....	60
I-3- BESOINS EN OLIGOELEMENTS.....	60
 II-ETUDE DE QUELQUES OLIGOELEMENTS.....	 62
II-1- LE FER.....	62
II-2- LE MANGANESE	62
II-3- LE ZINC.....	64
II-4- LE COBALT	64
II-5- LE CUIVRE	65
II-6- LE CHROME.....	66
II-7-CONCLUSION SUR LES OLIGOELEMENTS.....	67
 E-TABLEAUX RECAPITULATIFS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	 68

DEUXIEME PARTIE ETUDE EXPERIMENTALE	70
A-DOSAGE DES MINERAUX	72
I-MATERIEL ET METHODE UTILISES	72
I-1-POUR LE DOSAGE DES MINERAUX DES FEUILLES	72
I-1-1-Préparation des feuilles	72
I-1-2-Protocole expérimental	73
I-2-POUR LE DOSAGE DES MINERAUX DES BAIES	74
I-2-1-Préparation des baies	74
I-2-2-Protocole expérimental	74
II-DOSAGES REALISES	75
II-1-SUR LES FEUILLES D'AUTOMNE	75
II-1-1-Dosage des minéraux	75
II-1-2-Teneur en eau	76
II-2-SUR LES FEUILLES DE PRINTEMPS	76
II-2-1-Dosage des minéraux	76
II-2-2-Teneur en eau	78
II-3-SUR LES BAIES	78
II-3-1-Dosage des minéraux	78
II-3-2-Teneur en eau	78
III-RESULTATS ET ANALYSES DES RESULTATS	79
III-1-LES FEUILLES D'AUTOMNE (SEPTEMBRE-OCTOBRE)	79

III-1-1-Résultats.....	79
III-1-2-Analyses des résultats.....	79
III-1-3-Conclusion.....	79
III-2-LES FEUILLES DE PRINTEMPS.....	81
III-2-1-Résultats.....	81
III-2-2-Analyses des résultats.....	81
III-2-3-Conclusion.....	83
III-3-LES BAIES.....	84
III-3-1-Résultats.....	84
III-3-2-Analyse des résultats.....	85
III-4-DISCUSSION.....	86
IV-CONCLUSION.....	88
B-DOSAGE DES ANTHOCYANES.....	89
I-MATERIEL ET METHODE UTILISES.....	89
I-1-LES FEUILLES.....	90
I-1-1-Préparation des feuilles.....	90
I-1-2-Protocole expérimental.....	90
I-1-3-Réalisation de la gamme étalon.....	91
I-2-LES BAIES.....	92
I-2-1-Préparation des baies.....	92
I-2-2-Protocole expérimental.....	92
I-2-3-Réalisation de la gamme étalon.....	93
II-DOSAGES REALISES.....	94
II-1-LES FEUILLES D'AUTOMNE.....	94

II-2-LES FEUILLES DE PRINTEMPS.....	94
II-3-LES BAIES	96
III-RESULTATS ET ANALYSES DES RESULTATS.....	98
III-1-LES FEUILLES D'AUTOMNE.....	98
III-1-1-Résultats.....	98
III-1-2-Analyses des résultats.....	99
III-2-POUR LES FEUILLES DE PRINTEMPS.....	99
III-2-1-Résultats.....	100
III-2-2-Analyse des résultats.....	100
III-3-LES BAIES	100
III-3-1-Résultats.....	100
III-3-2-Analyses des résultats.....	102
IV-DISCUSSION	102
C-CONCLUSION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE.....	103
CONCLUSION.....	105
BIBLIOGRAPHIE	108
TABLE DES MATIERES.....	116

VIGNERON (Nathalie, épouse POLARD). — Contribution à l'étude des myrtilles cultivées : *Vaccinium corymbosum* L., *Vaccinium angustifolium* Ait. — 123 f. ; ill. ; tabl. ; 30 cm (Thèse : Pharm ; Limoges ; 1993).

RESUME :

Vaccinium myrtillus L. est, à ce jour, la seule espèce de myrtilles utilisée en thérapeutique. Cette myrtille sauvage est bien connue pour les propriétés hypoglycémiantes et antidiarrhéiques de ses feuilles, et les actions vitaminiques P, astringente et antidiarrhéique de ses baies.

Actuellement, les myrtilles cultivées, *Vaccinium corymbosum* L. et *Vaccinium angustifolium* Ait., sont destinées essentiellement au secteur alimentaire. Des études concernant leur composition chimique ont montré des similitudes avec celle de la myrtille sauvage.

L'étude quantitative des anthocyanes et des minéraux a été réalisée à partir des feuilles jeunes, des feuilles âgées et des fruits de *Vaccinium angustifolium* Ait. et de *Vaccinium corymbosum* L. variétés Bluetta, Bluecrop, Berkeley et Darrow. *Vaccinium myrtillus* L. a servi de référence.

Cette étude a révélé des taux intéressants en minéraux, en particulier dans les feuilles jeunes de *Vaccinium angustifolium* Ait. Les teneurs en manganèse sont à signaler car elles représentent jusqu'à dix fois la teneur moyenne de cet élément dans les feuilles des végétaux.

Elle a également mis en évidence des concentrations notables en anthocyanes, en particulier dans les baies de *Vaccinium angustifolium* Ait. et de *Vaccinium corymbosum* L. variété Bluetta.

MOTS CLES :

- Myrtilles.
- *Vaccinium myrtillus* L.
- *Vaccinium corymbosum* L.
- *Vaccinium angustifolium* Ait.
- Eléments minéraux.
- Anthocyanes

JURY : Président : Monsieur A. CHULIA, *Professeur.*
Juges : Madame D. ALLAIS, *Maître de Conférences.*
Madame S. ROUSSELOT, *Pharmacien.*