

1-Généralités :

▪ Définitions :

Les huiles essentielles (HE) ou essences sont des mélanges complexes de substances odorantes et volatiles. Les essences se trouvent à l'état liquide à la température ambiante.

La norme AFNOR NF T 75-006 (février 1998) définit l'huile essentielle comme étant tout :

« Produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus, soit par distillation sèche ».

L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques (densité).

D'autres procédés d'obtention existent : gaz sous pression, enfleurage...

Les drogues à HE et leurs essences sont largement utilisées: en pharmacie, en parfumerie, ainsi qu'en industrie agroalimentaire.

Il y a différentes formes d'HE : concrète, absolue, pommade florale, résinoïde...

▪ Etat naturel, répartition et localisation:

Les HE n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs: 17500 espèces aromatiques dans un nombre limité de familles: Myrtaceae, Lauraceae, Rutaceae, Lamiaceae, Asteraceae, Apiaceae, Cupressaceae, Poaceae, Zingiberaceae, Piperaceae.

Les **teneurs** en HE sont **faibles**, assez souvent inférieures à 10 ml/kg; exceptionnellement : le bouton floral de giroflier (150 ml/kg).

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux:

- **fleurs** : bergamotier, lavandes, menthes, clou de girofle...
- **feuilles** : citronnelle, eucalyptus, laurier noble, sauge...
- **écorces** : cannellier...
- **bois** : bois de rose, santal...
- **racines** : vétiver...
- **rhizomes** : curcuma, gingembre...
- **fruits** : anis, badiane...
- **graines** : muscade...

La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont associées à la présence de structures histologiques spécialisées :

- **cellules à huiles essentielles** : Lauraceae ou Zingiberaceae,
- **poils sécréteurs** : Lamiaceae (menthes, lavandes...)
- **poches sécrétrices schyzogènes**: Myrtaceae (Eucalyptus)
- **poches sécrétrices schyzolysigènes**: Rutaceae (Agrumes)
- **canaux sécréteurs**: Apiaceae (Fenouil, Anis) et Asteraceae (chrysanthème, cammomille romaine ...).

▪ Facteurs de variabilité des huiles essentielles :

➤ Existence de chimiotypes :

Les chimiotypes ou **racés chimiques** sont très fréquents : l'un des exemples les plus démonstratifs : Le thym (*Thymus vulgaris L.*) de la Méditerranée occidentale, on compte pour cette espèce, **morphologiquement homogène et caryologiquement stable**, (07) chimiotypes différents:

(06) dans le sud de la France :

à thymol, à carvacrol, à géraniol, à linalol, à α-terpinéol, à trans-4-thuyanol et cis-8-myrcénol) **et**, (01) en Espagne : à cinéole.

➤ Influence du cycle végétatif:

Pour une espèce donnée, la proportion des différents constituants d'une huile essentielle peut varier tout au long du développement.

➤ Influence des facteurs extrinsèques :

Ce sont les **facteurs de l'environnement et des pratiques culturales**:

La température, l'humidité relative, la durée totale d'insolation et le régime des vents exercent une influence directe, surtout chez les espèces qui possèdent des structures histologiques de stockage superficielles comme les Lamiacées:

la menthe poivrée, les jours longs et les nuits tempérées conduisent à des rendements en huile essentielle plus élevés et à une augmentation de la teneur en **menthofuranne**, **alors que** les nuits froides favorisent la formation du **menthol**.

➤ Influence du procédé d'obtention :

La **labilité** des constituants des HE explique que la composition du produit obtenu par hydrodistillation soit, le plus souvent, **différente** de celle du mélange initialement présent dans les organes sécréteurs du végétal.

Au cours de l'hydrodistillation: **l'eau, l'acidité et la température** peuvent induire l'hydrolyse des esters mais aussi des réarrangements, des isomérisations, des racémisations, des oxydations, etc.

2-Chimie des huiles essentielles :

- Les HE sont des mélanges complexes et variables appartiennent essentiellement à (02) groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes:
 - le groupe des **Terpénoides** : Monoterpènes et Sesquiterpènes.
 - le groupe des **composés aromatiques** dérivés du phénylpropane.
- Il existe aussi des HE issues de **processus dégradatifs** des constituants non volatils.

2-1- Terpénoides :

Dans le cas des HE, seuls seront rencontrés les terpènes les plus volatils, c à d ceux à faible PM.

La biosynthèse des ces Terpénoides comporte les étapes suivantes:

- Synthèse de l'Isopentényl pyrophosphate IPP.
- Activation de l'IPP sous forme de Cation isoprényle.
- Prénylation ou couplage tête à queue des unités d'IPP grâce à des prényl transférase qui permet:
 - la formation des monoterpènes (composés en C10).
 - La formation des Sesquiterpènes (composés en C15).

2-1-1-Monoterpènes :

Ce sont des composés en **C10** : **acycliques** (myrcène), **monocycliques** (terpinène) ou **bicycliques** (camphène). Ils constituent parfois plus de **90 %** de l'huile essentielle (Citrus).

2-1-2-Sesquiterpènes :

Ce sont des **composés en C15** : carbures mono ou polycycliques , alcools et cétones. L'allongement de la chaîne (FPP) accroît le nombre des **cyclisations** possibles.

2-2-Composés aromatiques :

- Ce sont les dérivés du phénylpropane en **C6-C3**.
- Ils sont beaucoup moins fréquents que les Terpénoides.
- Ils sont très souvent des allyl et propénylphénols, ou parfois des aldéhydes caractéristiques de certaines HE d'Apiaceae : anéthole, anisaldéhyde, apiole...
- mais aussi de celles du girofle, de la muscade, , du basilic ou des cannelles :eugénol, safrole...
- On peut rencontrer des composés en **C6-C1** comme la vanilline.

3-Propriétés physico - chimiques :

- Liquides à la température ordinaire.
- Volatiles, à cette volatilité sont liés leur caractère odorant et la possibilité de les obtenir par entraînement à la vapeur d'eau.
- Incolores ou jaunes. Il existe une HE bleue à azulène.
- Leur densité est inférieure à 1, seules les HE de cannelle, de giroflier, de sassafras ont une densité > à 1.
- Indice de réfraction élevé et sont douées de pouvoir rotatoire.
- Peu solubles dans l'eau, elle lui communique leur odeur, elles sont solubles dans l'alcool de titre élevé.
- Très altérables, sensibles à l'oxydation. Les HE sont de conservation limitée.

4-Procédés d'extraction et contrôle :

Deux seulement sont admis par la pharmacopée européenne :

- Entraînement à la vapeur d'eau.
- Expression à froid.

4-1-Entraînement à la vapeur d'eau :

L'hydrodistillation simple consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite portée à ébullition.

Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité.

La distillation à vapeur saturée, le végétal n'est pas en contact avec l'eau, la vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées.

But : raccourcir le temps de traitement, limiter l'altération des constituants de l' HE et économiser l'énergie.

Les appareils extracteurs des HE utilisés pour ce procédé sont adaptés aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, (02) types d'extracteurs sont utilisés au niveau des laboratoires :

- Appareil simple: uniquement l'extraction des HE.
- Appareil normalisé: à la fois l'extraction et le dosage des HE.

4-2-Expression à froid ou expression des épicarpes de Citrus :

L'extraction se fait sans chauffage, les plantes sont pressées à froid (citron, orange...) à partir des « **zestes** ». Le procédé classique consiste à exercer, sous un courant d'eau, une **action abrasive sur la surface** du fruit. Après élimination des déchets solides, l'HE est séparée de la phase aqueuse par centrifugation ou par décantation.

D'autres machines rompent les poches par **dépression** et recueillent directement l'HE, ce qui évite les dégradations liées à l'action de l'eau.

4-3-Autres procédés :

Extraction par les gaz supercritiques :

Les fluides supercritiques **FSC** sont de très bons solvants : grande vitesse de diffusion et faible viscosité. Ils sont capables de pénétrer facilement à l'intérieur de solides et de dissoudre d'importantes quantités de produits apolaires.

Les extraits obtenus n'ont pas besoin de subir de traitements post-évaporation, car à la sortie de l'unité, le FSC repasse sous forme de **gaz** par simple dépressurisation.

Le **CO₂** supercritique: produit naturel, inerte chimiquement, ininflammable, atoxique, facile à éliminer, sélectif, aisément disponible et peu coûteux.

Ce procédé se décompose selon les étapes suivantes :

- 1- La drogue est introduite dans l'extracteur.
- 2- Le CO₂ est acheminé vers l'extracteur après avoir été comprimé sous plusieurs dizaines de bars et chauffé de 30°C à 40 °C max.
- 3- Le liquide présent dans l'extracteur se charge ainsi en composé extrait, puis il est détendu.
- 4- Le CO₂ retrouve alors une forme gaz qui lui permet de se séparer de l'extrait proprement dit (séparateur).
- 5- L'extrait est récupéré par décantation alors que le CO₂ est recyclé par condensation pour être stocké de nouveau sous forme liquide.

Les avantages sont nombreux:

- Les extraits au CO₂ sc. sont de **haute pureté** sans: solvants, métaux lourds, impuretés et microbes.
- Ils ne nécessitent pas de conservation car ils ne contiennent pas d'eau, de sucres ou de protéines.
- La séparation entre le solvant d'extraction et le soluté pour obtenir l'extrait est facile (ramener le CO₂ à l'état gazeux est facile).
- Possibilité de faire varier la sélectivité en jouant sur la Température et la Pression.

▪ Autres procédés :

- Extraction aux solvants volatils: par des solvants organiques comme l'hexane et benzène et dans des extracteurs type appareil de Soxhlet.
- Hydrodistillation par micro-ondes sous vide.
- Extraction par les huiles et les graisses pour les concrètes et Résinoïde.

5- Caractérisation et Dosage :

L'examen microscopique permet de mettre en évidence les huiles essentielles *in situ* au moyen de colorants lipophiles appropriés : *Soudan III*.

▪ Dosage de l'huile essentielle :

Ce dosage s'effectue par entraînement à la vapeur d'eau dans un appareil normalisé, décrit par la Pharmacopée européenne.

▪ Les conditions opératoires : précises pour chaque drogue.

- masse de la prise d'essai : **5 - 50 gr.**
- durée de l'ébullition : **1h 30 à 4 h.**

▪ **Contrôle des huiles essentielles et des essences :**

Les pharmacopées prévoient différents essais:

Essais physiques: la miscibilité à l'éthanol, indice de réfraction, densité relative, point de congélation...

Déterminations des indices: indice d'acide, d'ester, de carbonyle, dosage des phénols...

Analyse chromatographique :

- **CCM :** utilisée en routine.
- **CPG :** est la méthode la plus adaptée compte tenu de leur **volatilité**.
- **CPG - SM :** CPG couplée à spectrométrie de masse où la comparaison informatique du spectre d'un pic inconnu avec une ou plusieurs bibliothèques de référence permet son identification.

6 - Propriétés pharmacologiques, toxicité et emplois :

6-1-Propriétés pharmacologiques :

Il ne faut pas confondre l'activité d'une huile essentielle avec celle de la plante dont elle est issue: l'HE de romarin est antibactérienne alors que l'infusé de la même espèce est utilisé comme antispasmodiques et cholérétiques.

▪ **Propriétés antiseptiques :**

Ce pouvoir s'exerce à l'encontre de bactéries pathogènes, des champignons responsables de mycoses, et sur des levures (Candida) : **cannelle, thym, girofle, lavande, eucalyptus ...**

Des composés comme le **linalol**, le **géraniol** ou le **thymol** sont respectivement 5, 7,1 et 20 fois plus antiseptiques que le phénol.

▪ **Propriétés spasmolytiques :**

De très nombreuses drogues à HE : **menthe, verveine...**, sont efficaces pour diminuer ou supprimer les spasmes gastro-intestinaux.

▪ **Propriétés sédatives :**

Contre insomnies et troubles psychosomatiques, diminution de la nervosité: **angélique, basilic, camomille, girofle, mélisse...**

▪ **Propriétés digestives, stomachiques et eupeptiques :**

Elles stimulent la sécrétion gastrique : **Anis vert, Fenouil, Badiane, Menthes, thym ...**

Elles ont également des propriétés carminatives.

▪ **Propriétés irritantes :**

- Utilisés par **voie externe** l'essence de térébenthine provoque une augmentation de la microcirculation, une rubéfaction et une sensation de chaleur.
 - Administrées par **voie interne**: les HE **d'eucalyptus, de pin, de niaouli** stimulent les cellules à mucus et augmenteraient les mouvements de l'épithélium cilié au niveau de l'arbre bronchique.
- D'autres activités sont attribuées aux huiles essentielles **cholérétique** et **cicatrisante**.

6-2-Toxicité des huiles essentielles :

- **Toxicité aiguë:** fréquente par ingestion massive des drogues à HE, induit: une **neurotoxicité** due aux HE à thuyones : thuya, absinthe, sauge officinale, qui se traduit par des crises épileptiformes et tétaniformes, des troubles psychiques et sensoriels nécessitant l'hospitalisation.
- **Toxicité chronique:** assez mal connue.
- **Toxicité dermique:** par application locale des produits cosmétiques et de parfumerie : irritation (moutarde, thym, etc.), phototoxicité (angélique, bergamote)...

6-3-Emplois :

- **En pharmacie :**

En nature, en particulier pour la préparation d'infusions (menthe, mélisse, verveine, fleurs d'oranger).

Sous forme de préparations galéniques simples.

Aromatisation des formes médicamenteuses (V.O).

Les HE constituent par ailleurs le support d'une pratique de soins particulière : l'aromathérapie.

- **En parfumerie :**

C'est le **débouché principal** des HE : concrètes, absolues et résinoïde pour la préparation des produits cosmétiques et produits d'hygiène...

Les HE sont utilisées pour la préparation des bains calmants ou relaxants.

- **Dans les industries agro-alimentaires :**

Certaines drogues sont utilisées en **nature** (épices et aromates) pour leurs qualités gustatives et aromatisantes naturelles.

Tous les segments alimentaires sont consommateurs : alcools, boissons non alcoolisées, confiserie, produits laitiers, produits de boulangerie, la nutrition animale...

- **Dans diverses industries :**

Surtout l'industrie **chimique** qui utilise à côté de produits de synthèse des **isolats**: Pinènes, sclaréol, géraniol, le linalol, citronellal, eugénol, safrole, etc.

Ces molécules constituent des matières premières pour : la synthèse de principes actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes.

Annexe : Procédés d'obtention des huiles essentielles

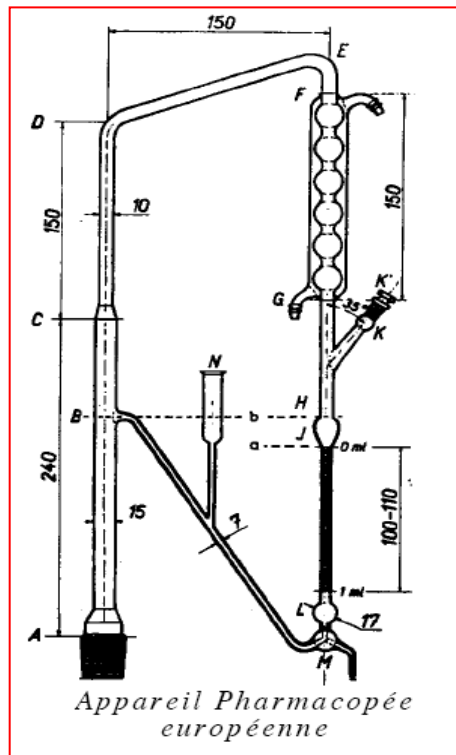
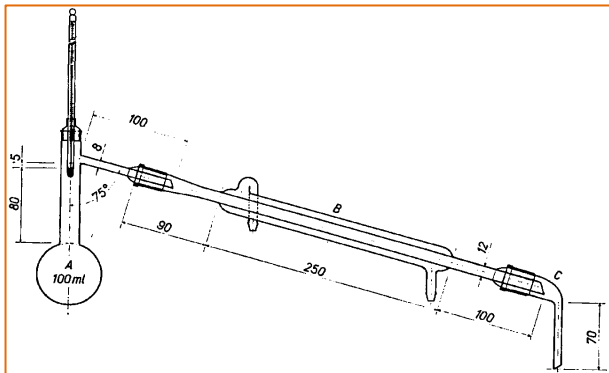
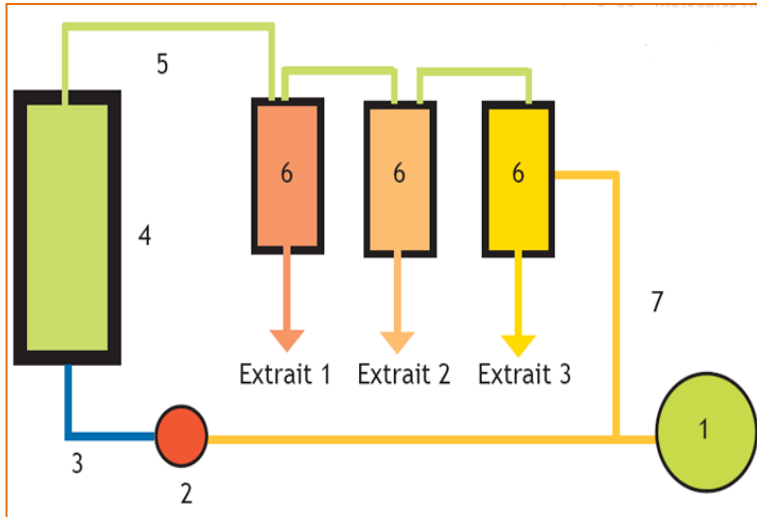


Schéma de l'appareil extracteur des HE (laboratoire)



1. Réservoir de CO₂ liquide
2. Pompe
3. CO₂ supercritique
4. Extracteur
5. CO₂ sc + molécules naturelles
6. Séparateurs
7. CO₂ recyclé (gazeux puis liquide)

Principe de l'extraction des HE par les fluides supercritiques