

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure de la Recherche Scientifique  
Université BLIDA 1  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie



Mémoire présenté par

**AOULMI Fodil**

**En vue d'obtenir le diplôme de Master**

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des Substances Naturelles

Titre

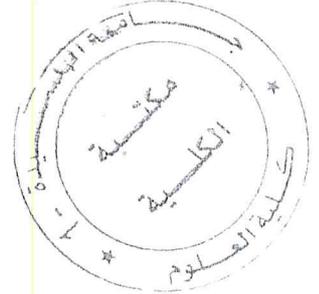
**Contribution de la spectroscopie IRTF pour la détection de  
fraudes des huiles essentielles commerciales**

Soutenu publiquement le 04 juillet 2017 devant le jury composé de :

R. Mahdaoui	MCA	Président	Université Blida.1
N. Bouzidi	MCA	Examinatrice	Université Blida.1
Y. Daghbouche	Pr	Promotrice	Université Blida.1
M. Bouhenna	A.R	Co-promoteur	CRAPC-Tipaza

Promotion 2016-2017

MA-540-149-1



## Remerciements



Ce travail a été réalisé principalement entre le laboratoire de Chimie des Substances Naturelles à l'université de Blida, et le *centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC)*. Nombreux sont ceux qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ce mémoire. Mes remerciements vont en particulier à :

Professeur Madame **Daghbouche Yasmina**. Professeur à l'université Blida 1, Pour avoir accepté de m'encadrer, pour m'avoir guidé, encouragé et pour ses précieux conseils qui m'ont aidé tout au long de ce travail.

Professeur Monsieur **El-Hattab Mouhamed**. Professeur à l'université Blida 1, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, et qui, durant ces deux années m'a gratifiée de son savoir et son aide scientifique avec générosité.

Je tiens à remercier Dr. **R. Mahdaoui** pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

C'est un très grand honneur et un très grand plaisir pour moi.

J'adresse mes sincères remerciements au membre du jury Dr. **N. Bouzidi** qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **M. Bouhenna** pour avoir accepté d'être mon Co-encadreur et de m'aider dans ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs et enseignants pour leurs efforts et encouragements au long de ce Master.

Je tiens à Remercier aussi Mes Responsables du CRAPC :

Monsieur **BACHARI Khaldoune** Directeur du CRAPC

Monsieur **CHIBOUTE Redouane** Directeur Adjoint du CRAPC.

Monsieur **HAMITOUCHE Adh'ya-eddine**. Maître de recherche A.

M<sup>elle</sup> FODIL CHERIF Nawel *Attachée de Recherche* au CRAPC (Responsable de l'Atelier Analyses Structurale, Texturale & Thermique).

Pour leur compréhension et leur Encouragement tout au long de cette formation d'études et dans le but d'avancer Scientifiquement et d'améliorer nos connaissances.

En seconde je tiens à Remercier mes collègues du CRAPC et en particulier Mr.ABOUMOUSTAPHA Mohamed, pour sa disponibilité et réalisations des analyses ainsi que tous mes collègues.

*Je tiens aussi à remercier chaleureusement M<sup>elle</sup>.Hamiche Sonia Doctorante à l'université de Blida et M<sup>elle</sup>.Bensemmane Nachida Doctorante à l'université de Blida pour leur disponibilité et leur aide à la Réalisations de ce mémoire.*

Je ne pouvais finir sans remercier très fortement mes parents, pour leurs aides, leur soutien moral et leurs encouragements. Je leur exprime toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

## *Dédicaces*

*Le premier mérite revient à mes chers parents pour leur grande patiencecompréhension et leur soutien indéfectible et encouragement durant toute ma vie.*

*A toute ma famille*

*A toutes mes amis*

*Ainsi qu'à tous ceux qui me sont cher*

*A toutes les personnes à qui je réserve une place dans mon cœur et qui ont su être patients, je leurs dédie ce modeste travail.*

*Mr.AoulmiFodil*

## ملخص

لقد اكتسبت الزيوت الطيارة خلال السنوات الأخيرة أهمية اقتصادية معتبرة حيث أن صناعة هذه الزيوت والمتاجرة بها أصبحت تمتلك خاصية المنافسة من حيث نوعية المواد المأخوذة من عدة بلدان مع سوق طلب متواصل في الارتفاع بسبب خصائصها المتنوعة واستعمالاتها في عدة مجالات خاصة المرتبطة بالاستهلاك الموازاة مع سوق الزيوت الأساسية الطبيعية، الزيوت الأساسية الصناعية أخذت الأولوية خاصة في مجال تصنيع العطور.

في غياب الرقابة على المستوى الوطني، التي تضبط هذا النشاط، يوضع في السوق عدة مواد معدلة مع مؤشرات خاطئة من أجل تقليص مصاريف الإنتاج وبيع كميات كبيرة، من أجل هذا أصبح لا بد من مراقبة الزيوت، نوعيتها، محتواها وأصلها لأنها قد تحتوي على مواد سامة ومواد كيميائية طبيعية واصطناعية مضافة.

من خلال هذا العمل تحققنا أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية لبعض من الزيوت العطرية وشبهها الاصطناعي مختلفة تماما.

ولقد وجدنا أن التركيبة الكيميائية للزيوت الحقيقية الطبيعية مختلفة تماما عن الزيوت المصطنعة وهذا من خلال التحاليل عن طريق كروماتوغرافيا الطور الغازي مقرونة بمطيافية الكتلة سواء على مستوى المركب الرئيسي ونسبة تواجدته.

النتائج الغير متوقعة تحصلنا عليها عن طريق الانعكاس الكلي المخفف/أشعة ما تحت الحمراء بتحويل فوربييه حيث وجدنا أن الزيوت المصطنعة تحتوي مركبا أساسيا الذي هو عبارة أستر أو سلسلة كربونية مشبعة والتي لم نجدها في التحاليل بكروماتوغرافيا الطور الغازي مقرونة بمطيافية الكتلة في شروط العمل المعتاد من أجل تحديد الطبيعة الكيميائية لمركبات الزيوت.

## Résumé

Les huiles essentielles sont devenues, ces dernières années, une matière d'importance économique considérable, la production et la commercialisation des huiles essentielles sont caractérisées par une compétitivité des produits provenant de plusieurs pays, avec un marché en constante croissance dont les domaines d'application sont directement liés à la consommation humaine. En parallèle à ce marché, les huiles essentielles synthétiques ont pris le monopole au détriment des huiles naturelles, surtout dans le secteur de la parfumerie.

En absence de réglementation, à l'échelle nationale, qui contrôle ce commerce, la mise sur le marché de produits délibérément modifiés ou avec de fausses indications pour optimiser les coûts est devenue incontrôlable. C'est pourquoi, les huiles essentielles doivent être de plus en plus contrôlées afin de vérifier leur origine naturelle ou non, leur source, la présence de certains composés naturels toxiques et l'ajout de produits chimiques de synthèse.

Nous avons vérifié à travers cette étude que les paramètres physico-chimiques de quelques huiles essentielles authentiques et leurs analogues commerciaux sont complètement différents. Nous avons aussi constaté que la composition chimique des huiles authentiques et commerciales d'une même espèce par CG/SM est différente soit en termes de produits majoritaires soit en termes de teneurs. Les résultats surprenants obtenus par spectroscopie IRTF ont détecté que les huiles commerciales contiennent un produit majoritaire, qui peut être un ester ou un hydrocarbure saturé, et qui n'est pas détecté par CG/SM dans les conditions expérimentales habituelles utilisées pour identifier la composante chimique des huiles.

*Mots clés : Huile essentielle, commerciale, Huile essentielle authentique, CG/SM, ATR/IRTF*

## Abstract

Essential oils became these last years an important material, economic considerable, production and marketing of essential oils, are characterized by a competitiveness of products from several countries, with a market in constant growth the domains of application of which are directly linked to human consumption. In parallel in This market, synthetic essential oils took the monopoly to the détriments of Natural oils, especially in the sector of the perfumery.

In the absence of regulation, at the national level, which controls this trade, the bet on the market of deliberately changed products, or with wrong indications to optimise costs became uncontrollable. That is why, essential oils owe beings more and more controlled to prove their natural origin or not. Their source, the presence of some composite Natural toxins and the addition of chemicals of synthesis. We proved across this study that physicochemical parametres of some authentic commercial essential oils and their analogues. Authentic and commercial oils of the same kind by CG / SM differs or in term of majority products or in term of contents, the Surprising results got by spectroscopy IRTF discerned that commercial oils contain a majority product who can be an ester or a saturated hydrocarbon, and which is not discerned by CG / SM in habitual experimental conditions used to identify the chemicals element of oils.

## Liste des abréviations

**ATR** : Réflexion Totale Atténuée

**CAS**:ChemicalAbstractService

**CG/SM** : Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

**CTFA** : Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association

**HE** : HuileEssentielle

**INCI** : NomenclatureInternationale des Ingrédients Cosmétiques

**IRTF** : Infrarouge à Transforme de Fourier

**IUPAC** : UnionInternationale de Chimie Pure et Appliquée

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

## Liste des figures

Figure 1	Mécanisme de peroxydation spontanée du limonène	9
Figure 2	Principe de la réflexion totale et cristal multi-réflexions	23
Figure 3	Comparaison des cinq produits majoritaires de l'huile de Romarin authentique avec l'huile commerciale	31
Figure 4	Comparaison des cinq produits majoritaires de l'huile de Citron authentique avec l'huile commerciale	32
Figure 5	Comparaison des cinq produits majoritaires de l'huile de Lavande authentique avec l'huile commerciale	32
Figure 6	Comparaison des cinq produits majoritaires de l'huile de Lentisque authentique avec l'huile commerciale	33
Figure 7	Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles authentiques	34
Figure 8	Spectres ATR/IRTF des huiles commerciales	36
Figure 9	Spectres ATR/IRTF des groupes des huiles commerciales	37
Figure 10	Spectre IR de l'huile commerciale de citron reconstituée	38
Figure 11	Spectre IR de l'huile authentique de citron reconstituée	38
Figure 12	Spectre IRTF de la bibliothèque spectrale IRTF de l'acétate d'éthyle	39
Figure 13	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin authentique	46
Figure 14	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin.1 commerciale (R.C.1)	46
Figure 15	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin.2 commerciale (R.C.2)	46
Figure 16	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin.3 commerciale (R.C.3)	47
Figure 17	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Citron authentique	47
Figure 18	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Citron.1 commerciale (C.C.1)	47
Figure 19	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Citron.2 commerciale (C.C.2)	48
Figure 20	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande authentique	48
Figure 21	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande.1 commerciale (LV.C.1)	48
Figure 22	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande.2 commerciale (LV.C.2)	49

Figure 23	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande.3 commerciale (LV.C.3)	49
Figure 24	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lentisque authentique	49
Figure 25	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lentisque.1 commerciale (LT.C.1)	50
Figure 26	Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lentisque.2 commerciale (LT.C.2)	50
Figure 27	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile authentique de Romarin	51
Figure 28	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Romarin.1 (R.C.1)	51
Figure 29	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Romarin.2 (R.C.2)	51
Figure 30	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Romarin.3 (R.C.3)	52
Figure 31	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Citron authentique	52
Figure 32	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Citron.1 (C.C.1)	52
Figure 33	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Citron.2 (C.C.2)	53
Figure 34	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Lentisque authentique	53
Figure 35	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Lentisque 1 (LT.C.1)	53
Figure 36	Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Lentisque.2 (LT.C.2)	54

## Liste des tableaux

Tableau 1	Les huiles essentielles commerciales	17
Tableau 2	Résultats des indices physico-chimiques	25
Tableau 3	Composition chimique de l'huile authentique de Romarin	26
Tableau 4	Composition chimique de l'huile de Romarin.1 commerciale (R.C.1)	26
Tableau 5	Composition chimique de l'huile de Romarin.2 commerciale (R.C.2)	27
Tableau 6	Composition chimique de l'huile de Romarin.3 commerciale (R.C.3)	27
Tableau 7	Composition chimique de l'huile authentique de Citron	27
Tableau 8	Composition chimique de l'huile de Citron.1 commerciale (C.C.1)	28
Tableau 9	Composition chimique de l'huile de Citron.2 commerciale (C.C.2)	28
Tableau 10	Composition chimique de l'huile authentique de Lavande	28
Tableau 11	Composition chimique de l'huile de Lavande.1 commerciale(LV.C.1)	29
Tableau 12	Composition chimique de l'huile de Lavande.2 commerciale (LV.C.2)	29
Tableau 13	Composition chimique de l'huile de Lavande.3 commerciale (LV.C.3)	29
Tableau 14	Composition chimique de l'huile authentique Lentisque	30
Tableau 15	Composition chimique de l'huile deLentisque.1 commerciale (LT.C.1)	30
Tableau 16	Composition chimique de l'huile de Lentisque.2 commerciale (LT.C.2)	30

## SOMMAIRE

Remerciements .....	i
Dédicaces.....	iii
ملخص.....	iv
Résumé .....	v
Abstract .....	vi
Liste des abréviations.....	vii
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	x
Introduction générale .....	1

### Partie I : Synthèse bibliographique

I. 1 Introduction .....	5
I.2 Définition d'une huile essentielle.....	5
I.3 Les principales familles des huiles essentielles.....	5
I. 4 Critères d'une huile essentielle.....	7
I. 5 Conditions de conservation et de stockage .....	7
I.6 Dénaturations des huiles essentielles.....	8
I.6.1 Dilutions des huiles essentielles .....	8
I.6.2Déterpénation des huiles essentielles.....	8
I.6.3 Peroxydation.....	9
I.7 Les principales propriétés des huiles essentielles.....	10
I.8 Contexte réglementaire (Législation).....	10
I. 8.1 Arrêtes du 06 février 2001 modifie.....	10
I. 8.2 Arrêté du 17 novembre 2004.....	10
I. 8.3 Recommandations du Conseil de l'Europe .....	12
I.9. Huiles essentielles et pharmacie .....	12
I. 9.1 Huiles essentielles et médicaments .....	12
I. 9.2 Huiles essentielles et vente en l'état .....	12
I. 9.3 Etiquetage pour la vente.....	13

## Partie II : Etude expérimentale

II. 1 Introduction.....	15
II. 2 Les Huiles essentielles étudiées .....	16
II. 2.1 Les Huiles essentielles authentiques étudiées .....	16
II. 2.2 Les huiles essentielles commerciales étudiées .....	17
II. 3 Matériel et méthodologie du travail .....	17
II. 3.1 Analyses physico-chimiques des huiles essentielles .....	17
II. 3.1.1 Mesure des indices physiques .....	17
II. 3.1.1.1 Détermination de la densité .....	17
II. 3.1.1.2 Détermination de l'indice de réfraction (AFNOR NF T75-112:1999).....	17
II. 3.1.1.3 Détermination du pouvoir rotatoire (AFNOR NF ISO 592:1999) .....	18
II. 3.1.2 Mesure des indices chimiques.....	18
II. 3.1.2.1 Détermination de l'indice d'acide (AFNOR NF T 75-103:1999).....	18
II. 3.1.2.2 Détermination de l'indice de saponifications (ISO: 657 - 2002) .....	18
II. 3.1.2.3 Détermination de l'indice d'ester .....	19
II. 3.1.2.4 Détermination de la miscibilité à l'éthanol [AFNOR.75.101.2000] .....	20
II. 3.2 Analyse des huiles essentielles par CG/SM.....	20
II. 3.2.1 Introduction .....	20
II. 3.2.2 Conditions expérimentales .....	20
II. 3.3 Analyse des huiles essentielles par ATR/IRTF.....	21
II. 3.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	21
II. 3.3.2 Potentiel de la spectroscopie IRTF pour l'analyse qualitative.....	22
II. 3.3.3 Principe théorique de la Réflexion Totale Atténuée ATR.....	22
II. 3.3.4 Conditions opératoires .....	24
III. Résultats et discussions .....	25
III. 1 Détermination des paramètres physico-chimiques des huiles essentielles .....	25
III. 2 Analyse des huiles essentielles par CG/SM .....	26
III. 3 Analyse des huiles essentielles par spectroscopie ATR/IRTF .....	33
III. 3.1 Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles authentiques .....	33
III. 3.2 Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles commerciales.....	35
III. 3.3 Spectres ATR/IRTF des huiles reconstituées .....	38
III. 4 Interprétations de la différence des résultats obtenues par CG/SM et par ATR/IRT	39
Conclusion.....	41
Références bibliographiques .....	43
Annexes .....	46

**INTRODUCTION**  
**GÉNÉRALE**

## Introduction générale

Une huile essentielle est un liquide concentré en substances, obtenu par extraction ou distillation de molécules volatiles de la plante d'origine. On retrouve majoritairement des terpénoïdes et des molécules aromatiques. Les huiles essentielles issues de différentes plantes possèdent donc des propriétés différentes, dépendantes de la composition d'origine. Chaque huile essentielle peut avoir de multiples fonctions mais elle possède cependant une indication majeure due à l'importance éminente d'un principe actif ou chémotype.

Toutes les huiles essentielles ne se valent pas. Plusieurs mentions doivent impérativement figurer sur l'emballage de l'huile essentielle pour qualifier une huile de qualité :

- Son nom latin : il doit être présent pour éviter toute confusion.
- Son origine : l'origine géographique de la plante influe énormément sur la composition de l'huile et sur sa qualité.
- La partie du végétal utilisée : fleur, feuille, écorce, racine, rhizome, fruit sec ou graine. Celle-ci diffère selon la plante.
- Son mode d'extraction : distillation à la vapeur d'eau ou expression à froid (pour les agrumes).
- Sa spécificité biochimique: c'est la carte d'identité de l'huile essentielle. Elle regroupe les principales molécules actives retrouvées dans une huile essentielle. Une même espèce peut présenter des spécificités biochimiques différentes selon le sol, l'ensoleillement dont elle a bénéficié, l'hygrométrie ou le moment de sa cueillette... Une même huile essentielle peut donc avoir des actions très différentes.
- Son stockage : une huile essentielle de qualité est toujours protégée par un flacon de verre teinté préservée à l'abri de la lumière et de la chaleur.

Les huiles essentielles 100 % pures, 100% naturelles et 100% complètes ou intégrales sont rares et leur prix est plus élevé si elles répondent à tous les critères de qualité d'une huile essentielle Chémotypée.

On distingue en général plusieurs qualités d'huiles essentielles :

- Qualité industrielle standard : l'huile essentielle provient d'une plante qui n'est pas définie botaniquement, qui est cultivée industriellement et dont la récolte ne se fait pas à un moment précisément opportun. La distillation est bien souvent incomplète ou l'huile essentielle est rectifiée voire même reconstituée chimiquement.
- Qualité chémotypée, 100% pure et 100% naturelle : l'huile essentielle a été obtenue après une distillation intégrale de plantes botaniquement identifiées et récoltées au

bon moment. Les plantes aromatiques distillées peuvent être issues de l'agriculture ou de la cueillette sauvage. Les composantes biochimiques de l'huile essentielle sont connues et répondent au profil qualitatif souhaité.

- Certification BIO : l'huile essentielle est obtenue à partir de plantes dont la culture a été certifiée BIO par un organisme agréé.

Dans le contexte actuel, la production et la commercialisation des huiles essentielles sont caractérisées par une compétitivité des produits provenant de plusieurs pays, avec un marché en constante croissance dont les domaines d'application sont directement liés à la consommation humaine. En parallèle à ce marché, les huiles essentielles synthétiques ont pris le monopole au détriment des huiles naturelles, surtout dans le secteur de la parfumerie.

En constatant, à l'échelle nationale, l'absence de réglementation qui contrôle ce commerce, la mise sur le marché de produits délibérément modifiés ou avec de fausses indications pour optimiser les coûts est devenue incontrôlable. C'est pourquoi, les huiles essentielles doivent être de plus en plus contrôlées afin de vérifier leur origine naturelle ou non, leur source, la présence de certains composés naturels toxiques et l'ajout de produits chimiques de synthèse.

La méthode d'analyse pour les huiles essentielles la plus fiable et la plus complète est la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode d'analyse s'adapte plus particulièrement aux substances volatiles, comme les molécules aromatiques. Elle permet d'identifier et de contrôler toutes les molécules aromatiques et ainsi de déterminer le chémotype de l'huile essentielle. Cette analyse donne une véritable carte d'identité de l'huile essentielle et permet donc de déceler toutes les fraudes possibles ou encore de mettre en évidence tout problème qualitatif due à une mauvaise fabrication ou un mauvais stockage. Cet appareil de haute technologie est aujourd'hui l'outil indispensable pour le contrôle qualité des huiles essentielles. On détermine en plus quelques paramètres physico-chimiques comme l'indice d'ester, l'indice d'acide, la polarité, la densité etc. pour tester l'authenticité des huiles essentielles.

L'objectif de cette étude est de fournir un outil complémentaire simple et rapide, spécifique et sélectif, basé sur l'exploitation du potentiel de la spectroscopie IRTF, pour contrôler la qualité des huiles essentielles commercialisées.

Le contenu de ce mémoire s'organise en deux chapitres:

- Le premier chapitre présente une partie théorique générale sur les connaissances de bases de cette étude.
- Le deuxième chapitre comporte une partie expérimentale qui a pour objet d'une part la comparaison des paramètres physico-chimique et les résultats d'analyse obtenus par CG/SM des huiles essentielles authentiques et commerciales à l'échelle nationale afin de détecter une éventuelles fraude, et d'autre part l'exploitation du potentiel de la spectroscopie IRTF pour contrôler la qualité des huiles essentielles commercialisées.
- Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

# **CHAPITRE I**

## **Synthèse bibliographique**

## **I. 1 Introduction**

Les mots « substances naturelles» ne renvoient pas seulement aux médecines douces ou à la diététique, mais aussi à l'industrie pharmaceutique et à sa cousine la cosmétologie. Ces industries commercialisent des molécules de synthèse qui n'ont toujours pas de meilleurs modèles que les molécules produites par les organismes vivants: l'imagination créatrice de la nature, liée à l'évolution, dépasse de loin celle de l'homme. Les substances naturelles produites par les végétaux, les animaux ou les microbes sont ainsi à l'origine d'environ 70 % des molécules biologiquement actives utilisées en pharmacie. La recherche, tant privée que publique, continue donc à financer des programmes destinés à récolter, identifier, tester et analyser des organismes vivants, de préférence originaux et susceptibles de fournir des modèles moléculaires inédits possédant des propriétés thérapeutiques innovantes [1].

## **I. 2 Définition d'une huile essentielle**

L'huile essentielle est la sécrétion naturelle de la plante. Elle est élaborée par ses organes sécréteurs qui sont localisés dans les différentes parties des plantes et des arbres aromatiques: semence, racine, bois, feuille, fruit et fleur. Lorsque vous pressez une écorce d'orange au-dessus d'une bougie, des centaines de petites étoiles s'allument sur la flamme c'est de l'huile essentielle. C'est ce produit précieux qui parfume toute l'orange. L'huile essentielle, c'est le parfum des plantes aromatiques. Une véritable huile essentielle (H.E) est un produit naturel extrait de plantes aromatiques. Deux procédés d'extractions sont utilisés : L'expression à froid est réservée aux zestes des divers citrus. On soumet la substance végétale à une forte pression à l'aide d'une presse hydraulique. Par entraînement à la vapeur, les plantes placées dans un alambic, sont traversées par une circulation de vapeur d'eau qui entraîne leurs molécules aromatiques. A la sortie de l'alambic après refroidissement, l'eau et l'huile essentielle sont recueillies dans un essencier. Elles se séparent par différence de densité, (l'huile essentielle est plus légère que l'eau) [2].

## **I. 3 Les principales familles des huiles essentielles**

Une connaissance basique des principes actifs fondamentaux permet d'utiliser au mieux les huiles essentielles, même si l'action de chacune d'elles ne peut pas se résumer aux caractéristiques d'un seul de ses composants. Les données chimiques ne seront donc qu'un élément permettant à l'expert en aromathérapie d'affiner son choix.

Les composants principaux des huiles essentielles peuvent être regroupés en grandes familles. Décrites ci-après.

### **I. 3.1 Les esters**

Ils agissent directement sur le système nerveux central, ont une action équilibrante et apaisante, ils ont des propriétés anti-inflammatoires et de régénération des cellules. Parmi les huiles essentielles riches en esters, on trouve celles de lavande, de sauge, de petit grain et de camomille romaine.

### **I. 3.2 Les phénols**

Ils ont une action stimulante. Ils sont antiseptiques et bactéricides, protégeant ainsi l'organisme des contaminations. Ces composants sont très irritants pour la peau et les muqueuses, aussi faut-il utiliser les huiles qui en sont riches en basse concentration et pour de courtes périodes. Parmi les huiles essentielles riches en phénols, on trouve celles de thym, d'origan, de cannelle, de clou de girofle et de sarriette.

### **I. 3.3 Les aldéhydes**

Ils ont une action relaxante et calmante, et sont aussi anti-inflammatoires. Ils donnent un parfum d'agrumes à certaines huiles. Parmi les huiles essentielles riches en aldéhydes, citons celles d'orange, de clou de girofle, de mélisse, de citronnelle et de cannelle.

### **I. 3.4 Les cétones**

Ils ont une action relaxante et sédative. Ils possèdent des propriétés cicatrisantes et aident à éliminer le mucus. Parmi les huiles essentielles riches en cétones, on trouve celles d'eucalyptus, de romarin, de sauge et de niaouli.

### **I. 3.5 Les alcools**

Ils comptent parmi les molécules les plus bénéfiques dans les huiles essentielles en raison de leurs propriétés antiseptiques, antivirales et analgésiques. Ils sont également immunostimulants. Parmi les huiles essentielles riches en alcools, on trouve celles de menthe, de lavande et d'arbre à thé.

### **I. 3.6 Les terpènes**

Très répandus dans l'ensemble des huiles essentielles, ils ont une action stimulante et tonique. Certains ont des propriétés antivirales, même à très basse concentration. Parmi les huiles essentielles riches en terpènes, on compte celles de pin, de menthe, de citron, de cyprès, de genièvre et de romarin.

### **I. 3.7 Les acides**

Ils sont présents en petites quantités, mais ils ont une action puissante. Ils sont anti-inflammatoires et sédatifs. Parmi les huiles essentielles riches en acides, citons celles d'ylang-ylang, de géranium, de néroli et de genièvre.

### **I. 3.8 Les sesquiterpènes**

Ils ont une action équilibrante pour le système immunitaire. Ils possèdent aussi des propriétés antivirales. Parmi les huiles essentielles riches en sesquiterpènes, on compte notamment celles de clou de girofle, de genièvre et de camomille [3].

### **I. 4 Critères d'une huile essentielle**

Pour obtenir une huile essentielle de bonne qualité, plusieurs conditions doivent être respectées tout au long de la chaîne d'approvisionnement :

Tout d'abord au niveau de la plante, celle-ci doit être botaniquement définie, ce qui n'est pas toujours le cas lorsqu'il s'agit de récolte de plantes sauvages ou endémiques. Les conditions de culture, de récolte et de stockage doivent minimiser les dégradations (type fermentations...), limiter les impuretés et substances interdites par les référentiels biologiques et préserver la qualité aromatique de la plante, c'est-à-dire garantir une bonne maîtrise des conditions de stockage (température et hygrométrie). Ensuite, au niveau du procédé d'obtention, il convient d'exclure l'utilisation de détartrants chimiques et autres substances visant à améliorer le rendement d'extraction. Il est recommandé d'utiliser des basses pressions, et de respecter le temps complet de distillation, c'est-à-dire, attendre l'arrivée des fractions lourdes au lieu de s'arrêter au stade du meilleur rendement.

### **I. 5 Conditions de conservation et de stockage**

La relative instabilité des molécules constitutives des HE implique des précautions particulières pour leur conservation. En effet, les possibilités de dégradation sont nombreuses, facilement objectivées par la mesure d'indices chimiques (indice de peroxyde, indice d'acide...), par la détermination de grandeurs physiques (indice de réfraction, pouvoir rotatoire, miscibilité à l'éthanol, densité...) et/ou par l'analyse chromatographique. Les conséquences sont multiples par exemple, photo isomérisation, photocyclisation, coupure oxydative, peroxydation et décomposition en cétones et alcools, thermo-isomérisation, hydrolyse, trans estérification. Ces dégradations pouvant modifier les propriétés et /ou mettre en cause l'innocuité de l'huile essentielle, il convient de les éviter : utilisation de flacons propres et secs en aluminium vernissé, en acier inoxydable ou en verre teinté anti-actinique, presque entièrement remplis et fermés de façon étanche (l'espace libre étant rempli d'azote ou d'un autre gaz inerte), stockage à l'abri de la chaleur et de la lumière. Dans certains cas, un antioxydant approprié peut être ajouté à l'huile essentielle. Dans ce cas, cet additif est à mentionner lors de la vente ou l'utilisation de l'huile essentielle.

Par ailleurs, des incompatibilités sérieuses peuvent exister avec certains conditionnements en matières plastiques. Il existe des normes spécifiques sur l'emballage, le conditionnement et le stockage des HE (norme AFNOR NF T 75-001, 1996) ainsi que sur le marquage des récipients contenant des HE (norme NF 75-002, 1996) [4].

C'est seulement lorsque tous ces critères de qualité sont respectés que l'on peut envisager une huile essentielle de qualité aromathérapeutique dans laquelle l'expression des effets thérapeutiques et toxiques des principaux constituants sera modulée par la variété et la richesse des constituants minoritaires. In fine, l'huile essentielle doit être :

- 100% naturelle, c'est-à-dire non dénaturée,
- 100% pure, c'est-à-dire non coupée par d'autres huiles essentielles proches ou d'autres substances (alcool, huiles végétales...)
- 100% intégrale, c'est-à-dire, non amputée, non décolorée, non déterpénée, non rectifiée, non suroxydée non reconstituée.

## **I. 6 Dénaturations des huiles essentielles**

Nous présentons dans ce mémoire quelques procédés induisant à la dénaturation des huiles essentielles.

### **I. 6.1 Dilutions des huiles essentielles**

Les supports idéaux des huiles essentielles sont principalement :

- **L'eau** : l'huile essentielle étant hydrophobe, elle ne se mélange pas à l'eau l'ajout de dispersant chimiques en quantité 4 fois supérieur à celle de huile essentielle, favorise la dilution des huiles essentielles dans l'eau
- **Les huiles végétales** : sont les compagnons idéaux des H.E car leurs propriétés physico-chimiques sont très proches l'une de l'autre et se mélangent intimement. Il est tout à fait envisageable de faire des dilutions à 1%, 3%, 5%,8%, 20% et 50%. Avec une huile ou un mélange de plusieurs huiles végétales ensemble (rose musquée du chili, bourrache, ricin sulfaté par exemple).
- **Les crèmes** : peuvent recevoir des dilutions jusqu'à maximum 30% en fonction de leur fraction "grasse". Si au contraire, la fraction aqueuse est importante, il utilise une dilution maximale de 10%[5.6.7.8.9].

### **I. 6.2 Déterpénations des huiles essentielles**

On adonne ce nom à des huiles essentielles privées de leurs terpènes pour qu'elle ne soit plus agressive pour la peau. La séparation de ces carbures est réalisée plus ou moins complètement et la nouvelle forme d'essence obtenue diffère de la première par sa concentration plus grande en parfum et surtout par sa solubilité plus complète dans l'alcool faible. les distillations fractionnées en particulier celles faites dans le vide, les

entraînements à la vapeur d'eau sous la pression ordinaire ou sous pression réduite, la reprise par certains solvants, les méthodes par refroidissement, essorage ou expression, peuvent suivant les cas d'espèce, conduire à des résultats intéressants en permettant la concentration, sous un plus petit volume, des corps odorants constituant la fraction fondamentale de l'essence traitée. Lorsque l'on évoque une huile essentielle déterpénée, cela correspond à des huiles essentielles naturelles qui ont subi divers procédés afin de les priver de toute trace d'hydrocarbure, de résine ou de terpène. Cette essence sera donc très concentrée et très odorante. Elle peut être constituée presque totalement par un corps pur, mais il est bien évident que ce serait une fraude de vendre ce composé préparé chimiquement comme essence déterpénée.

### I. 6.3 Peroxydation

Durant leur vieillissement, la grande majorité des huiles essentielles ont tendance à s'oxyder, les composés les plus sensibles de l'huile telle que le limonène ou l'alpha-pinène absorbent l'oxygène et se transforment lentement en d'autres composés tels que les peroxydes, connus comme étant à la fois très réactifs et sensibilisants (ils transmettent facilement leur état d'oxydation et induisent une hypersensibilité par exposition répétée) [10,11]. Bien sûr, protéger les huiles de l'oxygène (de l'air), de la lumière et des températures élevées permet de ralentir significativement le processus d'oxydation mais en pratique, ce dernier ne peut être complètement stoppé. On peut voir par Chromatographie en phase gazeuse quelques signes d'oxydation par exemple la conversion de géraniol en acide gérannique dans l'huile essentielle de citronnelle mais les hydroperoxydes qui sont des produits fréquents d'oxydation ne sont habituellement pas visibles en chromatographie en phase gazeuse classique du fait de leur instabilité aux températures élevées [12].

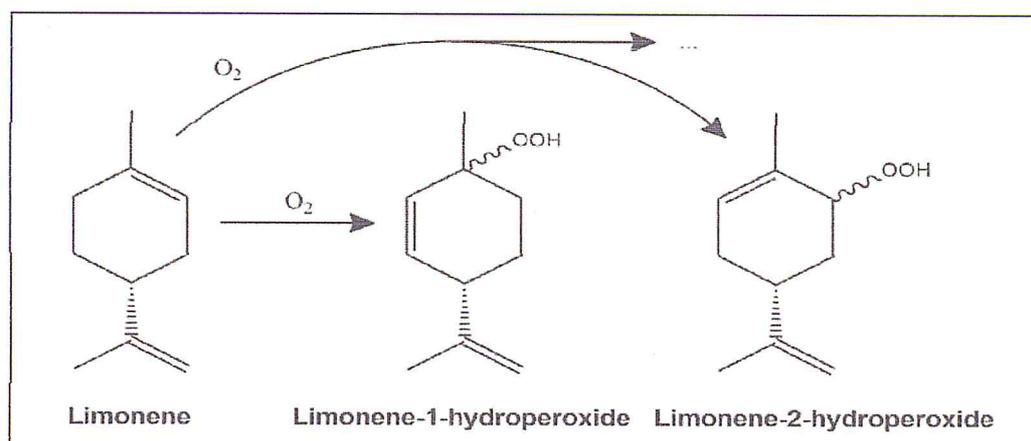


Figure 1. Mécanisme de peroxydation spontanée du limonène

## **I. 7 Les principales propriétés des huiles essentielles**

Chaque huile essentielle peut avoir de multiples fonctions mais elle possède cependant une indication majeure due à l'importance éminente d'un principe actif ou chémotype. L'usage des Huiles Essentielles réduit les atteintes virales et microbiennes, réduit l'oxydation des cellules et augmente la vitalité de l'organisme dans ces flux vitaux. Les huiles essentielles pures ou correctement diluées dans un produit dispersant, pénètrent rapidement dans les tissus (20 minutes après une onction cutanée d'H.E., l'analyse de sang démontre sa présence dans la grande circulation), sans provoquer des phénomènes indésirables Elles apportent à notre organisme, les concentrés de la nature les plus précieux pour rétablir ou conserver l'équilibre indispensable à notre santé : Désodorisantes, parfumantes, antiseptiques, protectrices, respiratoires,... En diffusion dans l'atmosphère ou diluées dans les produits de nettoyage, les huiles essentielles désinfectent, désodorisent et parfument agréablement et naturellement l'air que vous respirez. Elles débarrassent l'air ambiant des germes pathogènes, cette pratique régulière prévient des affections microbiennes en renforçant les défenses immunitaires [13].

## **I. 8 Contexte réglementaire (Législation)**

Alors que le nombre et la diversité des petites bouteilles teintées contenant des huiles essentielles dans les rayons des magasins ne cessent d'augmenter. La réglementation des huiles essentielles dans le domaine cosmétique, pharmaceutique et alimentaire est relativement succincte. On n'a pas pu relever une réglementation algérienne concernant l'emploi des huiles essentielles dans différents produits commercialisés, en revanche on a pu collecter quelques dispositions qui régissent l'emploi de certaines plantes et ou de leur extraits.

### **I. 8.1 Arrêtes du 06 février 2001 modifie**

Citent les listes des substances interdites dans les produits cosmétiques. Exemple, le méthyleugénol est interdit dans les produits cosmétiques sauf s'il s'agit de méthyle génol naturellement présent dans les extraits et les huiles essentielles et sous réserve que sa concentration n'excède pas une teneur de 0.0002 à 0.01%.

### **I. 8.2 Arrêté du 17 novembre 2004**

En vertu des dispositions de l'article R.5131-4 9° du code de la santé publique le récipient et l'emballage de chaque unité de produits cosmétiques doivent mentionner la liste des ingrédients dans l'ordre décroissant de leur importance pondérale au moment de leur incorporation les ingrédients mentionnés doivent être déclarés sous leur dénomination commune établie par les instances de la Commission européenne ou, à défaut, leur dénomination chimique, leur dénomination CTFA, leur dénomination figurant dans la

Pharmacopée européenne, leur dénomination commune internationale de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), leurs numéros Einecs, IUPAC, CAS et couleur index. Les dispositions de la directive 2003/15/CE, prévoit, qu'à partir du 11 mars 2005, la présence de certaines substances doit être indiquée dans la liste des ingrédients lorsque leur concentration dépasse un certain seuil. Ces substances identifiées comme susceptibles d'entraîner des réactions allergiques de contact chez des personnes sensibilisées. Cette obligation est une mesure de santé publique, qui ne vise pas à interdire ces substances mais à informer le consommateur de leur présence dans le produit.

Les 26 substances sont les suivantes (cf. en annexe la correspondance des dénominations INCI) :

1. 2-benzylidène-heptanal (n° CAS 122-40-7).
2. Alcool benzylique (n° CAS 100-51-6)\*.
3. Alcool cinnamique (n° CAS 104-54-1)\*.
4. Citral (n° CAS 5392-40-5)\*.
5. Eugénol (n° CAS 97-53-0)\*.
6. 7-hydroxycitronellal (n° CAS 107-75-5).
7. Isoeugénol (n° CAS 97-54-1)\*.
8. 2-pentyl-3-phénylprop-2-ène -1-ol (n° CAS 101-85-9).
9. Salicylate de benzyle (n° CAS 118-58-1)\*.
10. Cinnamaldéhyde (n° CAS 104-55-2)\*.
11. Coumarine (n° CAS 91-64-5)\*.
12. Géraniol (n° CAS 106-24-1)\*.
13. 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl) cyclohex-3-ènedicarbaldéhyde (n° CAS 31906-04-4).
14. Alcool 4-méthoxybenzylique (n° CAS 105-13-5)\*.
15. Cinnamate de benzyle (n° CAS 103-41-3)\*.
16. Farnésol (n° CAS 4602-84-0)\*.
17. 2-(4-tert-butylbenzyl) propionaldéhyde (n° CAS 80-54-6).
18. Linalol (n° CAS 78-70-6)\*.
19. Benzoate de benzyle (n° CAS 120-51-4)\*.
20. Citronellol (n° CAS 106-22-9)\*.
21. a-hexylcinnamaldéhyde (n° CAS 101-86-0).
22. (R)-p-mentha-1,8-diène (n° CAS 5989-27-5)\*.
23. Oct-2-ynoate de méthyle (n° CAS 111-12-6).
24. 3-méthyl-4-(2,6,6-triméthyl-2-cyclohexène-1-yl)-3-butène-2-one (n° CAS 127-51-5).
25. Everniaprunastris, extraits (n° CAS 90028-68-5).

26. Everniafurfuracea, extraits (n° CAS 90028-67-4).

Les 26 substances identifiées englobent des substances considérées comme faiblement sensibilisantes [14].

### **I. 8.3 Recommandations du Conseil de l'Europe**

Un nombre de plus en plus important de produits cosmétiques à base de préparations de plantes est proposé au consommateur, c'est pourquoi le Conseil de l'Europe a publié trois volumes de recommandations relatifs à l'utilisation de plantes et préparations à base de plantes utilisées en tant qu'ingrédients dans les produits cosmétiques [15,16,17].

### **I. 9 Huiles essentielles et pharmacie**

#### **I. 9.1 Huiles essentielles et médicaments**

Il n'existe pas de réglementation spécifique aux HE en ce qui concerne leur utilisation dans les médicaments. Les spécialités pharmaceutiques à base d'HE répondent à la définition du médicament à base de plantes : « Les médicaments à base de plantes sont des médicaments dont les principes actifs sont exclusivement des drogues végétales et/ou des préparations à base de drogue(s) végétale(s) ».

Par conséquent les médicaments à base d'HE doivent être conformes à la réglementation régissant ces médicaments

#### **I. 9.2 Huiles essentielles et vente en l'état**

Le Code de la Santé Publique précise dans l'article L.4211-1 6° que « la vente au détail et toute dispensation au public des huiles essentielles dont la liste est fixée par décret, ainsi que leurs dilutions et préparations ne constituant ni des produits cosmétiques, ni des produits à usage ménager, ni des denrées ou boissons alimentaires appartiennent au monopole pharmaceutique »

Le décret N°2007-1221 du 3 août 2007 relatif à ce monopole (art. D.4211-13 du Code de la Santé Publique) énumère une quinzaine d'HE dont il précise les noms vernaculaires et les dénominations botaniques des plantes :

1. Grande absinthe (*Artemisiaabsinthium*L.)
2. Petite absinthe (*Artemisiapontica* L.)
3. Armoise commune (*Artemisiavulgaris* L.)
4. Armoise blanche (*Artemisia herba alba* Asso)
5. Armoise arborescente (*Artemisiaarborescens* L.)
6. Chénopode vermifuge (*Chenopodiumambrosioides* L. et *Chenopodiumanthelminticum*L.)
7. Hysope (*Hyssopusofficinalis* L.)
8. Moutarde jonciforme (*Brassicajuncea* [L.] Czernj. Et Cosson)
9. Rue (*Rutagraveolens* L.) ;

10. - sabine (*Juniperussabina* L.)
11. Sassafras (*Sassafras albidum* [Nutt.] Nees)
12. Sauge officinale (*Salviaofficinalis* L.)
13. Tanaisie (*Tanacetumvulgare* L.)
14. Thuya (*Thuya plicata*Donn ex D. Don.)
15. Thuya du Canada ou cèdre blanc (*Thuya occidentalis* L.)
16. Cèdre de Corée (*Thuya Koraenensis*Nakai), dits "cèdre feuille.

### **I. 9.3Etiquetage pour la vente**

Les huiles essentielles sont souvent utilisées dans le cadre de différents usages (aromathérapie, alimentaire, parfumerie, cosmétiques, détergents, industrie, ...). Or chaque usage est associé à une réglementation spécifique, qui détermine un type d'étiquetage qui protège le consommateur. De ce fait, une présentation du produit non conforme à l'usage auquel il est en principe destiné peut être considérée comme un délit de tromperie. En général, les informations les plus courantes pour les producteurs d'huiles essentielles sont :

- **Type de produit** : s'il s'agit d'une huile essentielle, d'une essence, d'une absolue ou d'un hydrolat.
- **Partie de la plante exploitée**: la racine, les feuilles, etc...
- **Nom latin (ou nom botanique) de l'huile essentielle**: il est le seul repère valable, quant à la plante distillée, pour ne pas confondre deux espèces d'une même famille botanique qui pourront avoir des vertus thérapeutiques contraires.
- **Composition chémotype de l'huile essentielle**: ce qui permet de différencier les propriétés d'huiles essentielles issues d'une même espèce qui vit dans des conditions différentes.

#### **Par exemple :**

Le thym est l'huile essentielle par excellence sujette à erreurs. La plupart du temps, le seul nom commun inscrit est : Thym. Or, il existe près de 400 espèces de Thym !

Dans le cas du Thym vulgaire à Linalol (possède de 60 à 80 % de Linalol) : antispasmodique, bactéricide. Ne présente aucune toxicité. Alors que le Thym vulgaire à Thymol (possède 45 % de Thymol) : anti infectieuse et immuno-stimulante.

Peut-être toxique pour le foie à dose élevée et/ou répétée, dermocaustique. Elle est strictement contre-indiquée aux femmes enceintes et aux enfants.

# CHAPITRE II

---

## Etude expérimentale

## II. 1 Introduction

Les huiles essentielles sont devenues, ces dernières années, une matière d'importance économique considérable, avec un marché en constante croissance dont les domaines d'application sont directement liés à la consommation humaine. En l'absence de réglementation qui gère ce commerce, la mise sur le marché de produits délibérément modifiés ou avec de fausses indications pour optimiser les coûts est devenue incontrôlable. C'est pourquoi, les huiles essentielles doivent être de plus en plus contrôlées afin de vérifier leur origine naturelle ou non, leur source, la présence de certains composés naturels toxiques et l'ajout de produits chimiques de synthèse.

La méthode d'analyse pour les huiles essentielles la plus fiable et la plus complète est la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode d'analyse s'adapte plus particulièrement aux substances volatiles, comme les molécules aromatiques. Elle permet d'identifier et de contrôler toutes les molécules aromatiques et ainsi de déterminer le chémotype de l'huile essentielle. Cette analyse donne une véritable carte d'identité de l'huile essentielle et permet donc de déceler toutes les fraudes possibles ou encore de mettre en évidence tout problème qualitatif due à une mauvaise fabrication ou un mauvais stockage. Cet appareil de haute technologie est aujourd'hui l'outil indispensable pour le contrôle qualité des huiles essentielles. On détermine en plus quelques paramètres physico-chimiques comme l'indice d'ester, l'indice d'acide, la polarité, la densité etc. pour tester l'authenticité des Huiles essentielles.

L'objectif de cette étude est double, le premier concerne la comparaison des paramètres *physico-chimique et les résultats d'analyse obtenus par CG/SM des huiles essentielles authentiques et commerciales à l'échelle nationale afin de détecter une éventuelle fraude*, le deuxième exploite le potentiel de la spectroscopie IRTF pour élaborer une alternative simple et rapide, spécifique et sélective pour contribuer au contrôle de qualité des huiles essentielles commercialisées.

La détermination des indices physico-chimiques ont été réalisés au laboratoire de chimie des substances naturelles (département de Chimie de l'Université Saad Dahlab de Blida), alors que l'analyse des huiles essentielles par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et l'analyse de Réflexion totale atténuée (ATR) a été effectuée au sein du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC).

## II. 2 Les huiles essentielles étudiées

### II. 2.1 Les huiles essentielles authentiques étudiées

#### → **Systematique et taxonomie de la Lavande**

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Laminales
Famille	Lamianeae

#### → **Systematique et taxonomie de Citron**

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Sapindales
Famille	Rutaceae
Genre	Citrus

#### → **Systematique et taxonomie de Romarin**

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	Rosmarinus

#### → **Systematique et taxonomie de Lentisque**

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Sapindales
Famille	Anacardiaceae
Genre	Pistacia

## II. 2.2 Les huiles essentielles commerciales étudiées

Les huiles essentielles commerciales utilisées dans l'étude sont données dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Les huiles essentielles commerciales

<i>Huile de Citron</i>	<i>Huile de Lentisque</i>	<i>Huile de Lavande</i>	<i>Huile de Romarin</i>
C.C.1 marque« El-captaine »	LT.C.1 marque« Leila »	LV.C.1 marque« Hemani »	R.C.1 marque« El- captaine »
C.C.2 marque« El-Hawag »	LT.C.2 marque« Wassila »	LV.C.2 marque «El-captaine »	R.C.2 marque« El- Wafia »
.....//.....//.....	.....//.....//.	LV.C.3 marque « El- Wafia »	R.C.3 marque « Hemani »

## II. 3 Matériel et méthodologie du travail

### II. 3.1 Analyses physico-chimiques des huiles essentielles

#### II. 3.1.1 Mesure des indices physiques

##### II. 3.1.1.1 Détermination de la densité

La densité est définie comme étant la masse volumique de l'huile essentielle rapportée à celle de l'eau pour une température donnée. Elle est mesurée à l'aide d'un pycnomètre de capacité de 5 ml [18].

##### → *Protocole expérimental*

Connaissant le volume du pycnomètre utilisé au début qui est égale à 5.523 ml. Le pycnomètre est pesé à vide à l'aide d'une balance analytique, puis rempli avec l'éthanol, On mesure sa masse puis on divise sur le volume. On obtient la masse volumique de l'éthanol. Ensuite, on remplit le pycnomètre avec le mélange (HE et éthanol). On mesure la masse du mélange et on la divise par le volume pour avoir sa masse volumique. On déduit par la suite la masse volumique de l'huile essentielle selon la formule suivante :

$$\rho_{HE} = \left( \rho_m - \rho_{Eth} \times \frac{m_{Eth}}{m_{HE} + m_{HE}} \right) / \frac{m_{ext}}{m_{HE} + m_{HE}}$$

##### II. 3.1.1.2 Détermination de l'indice de réfraction (AFNOR NF T75-112:1999)

C'est le rapport entre le sinus des angles d'incidence et de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. La mesure a été effectuée en utilisant un refractomètre [18].

##### → *Protocole expérimental*

Dans une fiole de 5 ml, on verse 0.2 g d'HE et on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec l'éthanol à 96%. On dépose quelques gouttes de l'échantillon entre les deux

faces du prisme du réfractomètre. On ajuste la ligne de séparation à l'intersection du réticule, en agissant sur le bouton moleté. Il suffit de regarder après dans l'oculaire et de lire la valeur de l'indice de réfraction sur l'échelle. Il est important de relever la température correspondante à cette mesure (dans notre cas c'est la température ambiante).

### **II. 3.1.1.3 Détermination du pouvoir rotatoire (AFNOR NF ISO 592:1999)**

C'est l'angle, exprimé en milli radians et/ou degrés d'angle, dont tourne le plan de polarisation d'une radiation lumineuse de longueur d'onde de  $589.3 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ , correspondant aux raies D du sodium, lorsque celle-ci traverse une épaisseur de 100 mm de l'huile essentielle dans des conditions déterminées de température [18].

#### **→ Protocole expérimental**

Dans une fiole de 50 ml, on introduit 0.5 g d'huile essentielle et on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec l'éthanol à 96%. On remplit le tube polarimétrique avec le mélange à étudier. L'introduction de la cuve contenant le liquide actif ayant fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle  $\alpha$ , tourne l'analyseur pour rechercher l'équipénombre. Et on lit l'angle  $\alpha$ .

### **II. 3.1.2 Mesure des indices chimiques**

#### **II. 3.1.2.1 Détermination de l'indice d'acide (AFNOR NF T 75-103:1999)**

C'est le nombre de mg de KOH nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans 1g d'huile essentielle. Les acides libres sont neutralisés par une solution d'hydroxyde de potassium KOH éthanolique [18].

L'indice d'acide (IA) est calculé par la relation suivante :

$$IA = V \times C \times \frac{56,11}{m}$$

*IA*: Indice d'acide

*V*: Volume, en ml, de solution de KOH utilisé pour le titrage

*C*: Concentration exacte, en moles par litres, de la solution de KOH

*m*: Masse, en grammes, de l'huile essentielle.

#### **→ Protocole expérimental**

Une masse 0.5g d'huile essentielle et 02 gouttes de phénolphtaléine sont introduites dans 50 ml d'alcool éthanolique. Après homogénéisation, 5ml de mélange est titré avec une solution d'hydroxyde de potassium 0.001 M.

#### **II. 3.1.2.2 Détermination de l'indice de saponifications (ISO: 657 - 2002)**

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour neutraliser les acides gras libre et saponifié les acides gras estérifiés contenus dans un gramme de matière grasse [19]

Equations:

- Neutralisation des acides gras libres:



- Saponification des glycérides à chaud pendant 30 min:



- Dosage de KOH restant par HCl :



La valeur de l'indice de saponification nous permet d'estimer les longueurs des chaînes de carbone des acides gras constituant l'huile d'une part, et de calculer les masses moléculaires moyennes des acides gras et des triglycérides que renferme l'huile.

Pour déterminer l'indice de saponification, nous avons appliqué la méthode (ISO: 657-2002).

L'indice de saponification est calculé selon l'équation:

$$IS \left[ \text{mg de } \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \right] = \frac{(V_b - V) \times N}{m} \times 56.1$$

*V<sub>b</sub>*: Volume d'HCl 0,5N requis pour titrer le Blanc

*V*: Volume d'HCl 0,5N requis pour titrer l'échantillon

*N*: Normalité de la solution d'HCl

*m*: Prise d'essai en grammes.

→ *Protocole expérimental*

Dans un Erlenmeyer, on introduit : une masse 0.2 g d'HE avec 10 ml d'éthanol et 10 ml de solution de potasse 0.05 M. Le mélange est chauffé à reflux pendant une demi-heure. Après refroidissement, l'excès de KOH est titré en présence de phénolphthaléine avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0.01 M dans un volume de 2 ml du mélange.

#### **II. 3.1.2.3 Détermination de l'indice d'ester (IE)**

L'Indice d'Ester est la masse en milligramme de potasse requise pour saponifier à chaud les acides gras estérifiés contenus dans un gramme de corps gras. Il est calculé à partir de l'Indice d'Acide (IA) et l'Indice de Saponification (IS). Il permet d'évaluer une éventuelle hydrolyse des triglycérides (FAO, 1979) [19].

L'Indice d'Ester est calculé selon l'équation suivante:

$$IE = IS - IA$$

**IS:** Indice de saponification.

**IA:** Indice d'acide.

#### **II. 3.1.2.4 Détermination de la miscibilité à l'éthanol [AFNOR.75.101.2000]**

Dans un Erlenmeyers contenant 0.2g d'huile essentielle, nous ajoutons de l'éthanol à 70% avec une fraction de 0.2ml suivie d'une agitation après chaque addition. Lorsqu'une solution limpide est obtenue nous enregistrons directement le volume d'alcool ajouté [20].

### **II. 3.2 Analyse des huiles essentielles par CG/SM**

#### **II. 3.2.1 Introduction**

La CG/SM est une technique de couplage entre un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse, dans le but de séparer et d'identifier la composition de mélanges organiques complexes à condition qu'ils soient susceptibles de se volatiliser à des températures tolérées par cette technique [21]. Cette technique analytique a connu un développement historique très différent, c'est en 1941 que Martin et Synge, mentionnèrent pour la première fois la possibilité d'utiliser un gaz comme phase mobile dans un système chromatographique [22]. Il a fallu attendre 1952 pour que soient présentés les premiers résultats de séparation par chromatographie en phase gazeuse des acides libres [23]. Le premier couplage CG/SM fut réalisé en 1957 par Holmes en Suède ; depuis des progrès spectaculaires ont été réalisés et se poursuivent pour aller vers une simplification de l'interface [24]. Le couplage CG/SM constitue une technique robuste très largement utilisée qui est caractérisée par une bonne sensibilité et une grande spécificité pour les classes d'analytes appropriées [25].

L'identification des composés est basée sur la fragmentation des molécules organiques par ionisation sous des conditions opératoires définies. Le spectre de masse produit en fonction du rapport masse/charge des composés est soit interprété manuellement ou bien comparé à des bases de données.

### **II. 3.2.2 Conditions expérimentales**

Dans cette étude, l'analyse qualitative de la composition chimique des huiles essentielles authentiques et commerciales a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en utilisant un chromatographe Hewlett Packard Agilent 6890 plus couplé à un spectromètre de masse Hewlett Packard Agilent 5973.

Les conditions opératoires sont résumées ci-dessous :

-Une colonne capillaire de type de HP-5MS (poly diméthyle siloxane 95% et 5% Phényle, de longueur 30m d'un diamètre interne 0.25mm et une épaisseur de film de 0.5 $\mu$ m)

-Un gaz vecteur (Hélium 5N) d'un débit de 0.5ml /min

-Un potentiel d'ionisation de 70eV

Injecteur d'une quantité de 0.2 $\mu$ l en mode split 1/50

-la programmation de four 60°C (8') \_ 2°C/min (250°C)-10min

Isotherme pendant 10min.

-Les échantillons des H.E sont dilués dans l'ACOET.

### **II. 3.3 Analyse des huiles essentielles par ATR/IRTF**

#### **II. 3.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées dans le domaine infrarouge entre 14000 et 10  $\text{cm}^{-1}$ .

A cause de sa grande extension et de la différence en application et instrumentation la région de l'infrarouge est divisée en 3 zones, le proche infrarouge (NIR) s'étend de 14000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  le moyen infrarouge (MIR) s'étend de 4000 jusqu'à 380  $\text{cm}^{-1}$  et le lointain infrarouge (LIR) s'étend de 380 à 10  $\text{cm}^{-1}$  [26].

La spectrométrie IRTF est une technique d'analyse physico-chimique, utilisant un faisceau infrarouge qui provoque une vibration spécifique des groupements fonctionnels de chacune des molécules qui lui est exposée. Au moyen d'un traitement algorithmique (transformée de Fourier), ces vibrations se traduisent par la construction d'un spectre dont le profil correspond à la présence spécifique d'une ou plusieurs molécules. Ainsi, la spectrométrie IRTF a été utilisée pour analyser qualitativement et quantitativement plusieurs types de composés chimiques et biologiques [27].

### **II. 3.3.2 Potentiel de la spectroscopie IRTF pour l'analyse qualitative**

L'analyse qualitative par spectrométrie infrarouge est la méthode la plus universelle, vu la quantité d'information obtenue. Le spectre infrarouge d'une molécule est une fonction des atomes constituant cette molécule et des forces de liaison qui les lient. Une molécule non linéaire constituée de N atomes présente un spectre pouvant comporter jusqu'à  $(3N-6)$  bandes d'absorption. En général, ce nombre est inférieur pour des raisons de symétrie.

On conçoit bien que ce spectre sera très sensible aux modifications de structure, donc très spécifique de la molécule ; on considère d'ailleurs la section de droite inférieure à  $1500\text{ cm}^{-1}$  du spectre infrarouge comme empreinte digitale de la molécule. En particulier, les isomères cis et trans des alcènes, les isomères ortho, méta, para des hydrocarbures aromatiques se différencient aisément. Il existe toutefois une limitation dans une série homologue, les composés de haut poids moléculaire ont des spectres pratiquement identiques [28].

### **II. 3.3.3 Principe théorique de la Réflexion Totale Atténuée ATR.**

La Réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge).

L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffusée.

Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels.

Le Principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique ( $25 \times 10 \times 2\text{ mm}$ ), transparent en IR mais d'indice de réfraction  $n_2$  élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon ( $n_1$ ) [29,30].

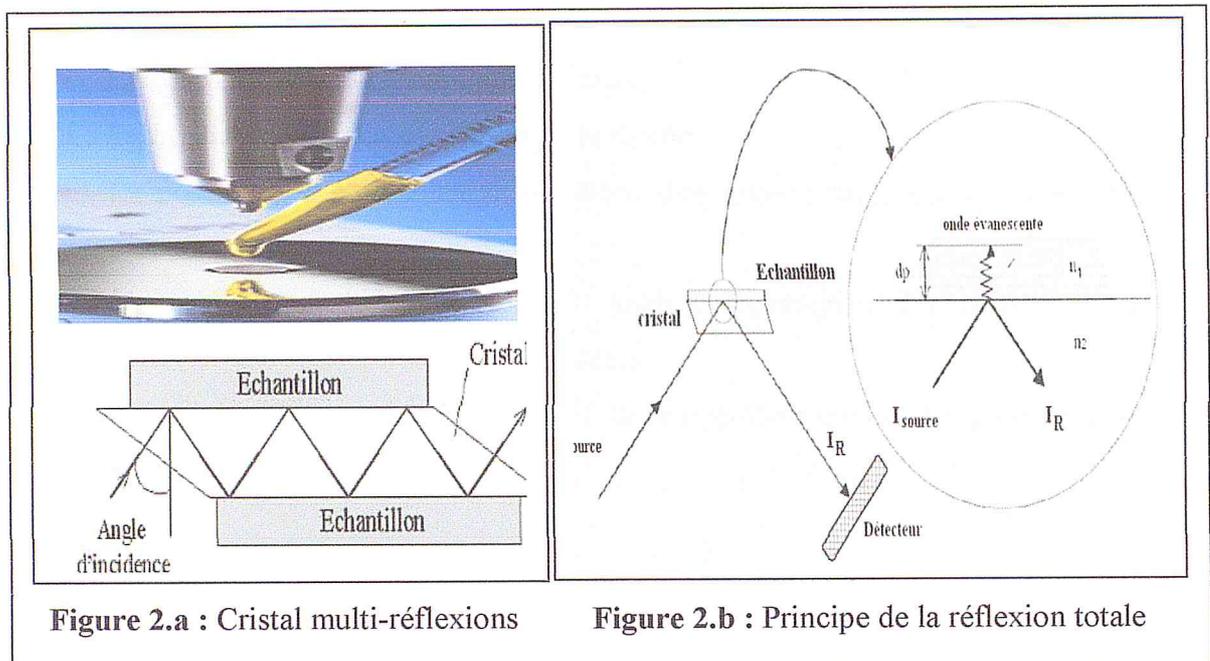


Figure 2.a : Cristal multi-réflexions

Figure 2.b : Principe de la réflexion totale

Figure 2 (à, b) : Principe de la réflexion totale et cristal multi-réflexions

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption, en première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut-être absorbée, une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchiée IR est mesurée par un détecteur de réflexion.

La Réflectance R est donnée par cette équation :

$$\%R = \frac{I_R}{I_0} \times 100$$

**%R:** Pourcentage de réflexion

**IR:** Intensité de la lumière réfléchiée

**I<sub>0</sub>:** Intensité réfléchiée par un matériau non absorbant

La technique ATR est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du Cristal.

**Tableau 2 : Résultats des indices physico-chimiques**

Huiles utilisées		Indices chimiques				Indices physiques		
		Indice d'Acide	Indice de saponification	Indice d'ester	Miscibilité à l'éthanol	Densité relative	Indice de réfraction	Pouvoir rotatoire
Huile de Citron	C.A	6,8706	79,3723	72,5017	0,5	0.930	1,8118	+85,829
	C.C.1	2,7150	122,039	119,324	-	0.863	2,9006	+15,07
	C.C.2	2,8055	116,175	113,369	-	0.941	2,6158	+13,35
Huile de Lavande	LV.A	6,2755	50,3680	44,0925	0,8	0.925	1,4336	+98,377
	LV.C.1	6,6012	122,077	115,476	-	0.842	1,3682	+96,21
	LV.C.2	7,9616	108,509	100,547	-	0.852	1,3666	+101,04
	LV.C.3	4,1257	122052	117,926	-	0.855	1,3723	+96,21
Huile de Lentisque	LT.A	5,1572	22,3180	17,1608	1, 8	0.917	1,3991	+46,729
	LT.C.1	14,0275	118,702	104,674	-	0.939	1,4002	+7,79
	LT.C.2	9,2055	130,581	121,375	-	0.847	1,3687	+7,30
Huile de Romarin	R.A	12,0236	56,5569	44,5333	1	0.964	1,4367	-70,334
	R.C.1	6,4451	123,409	116,964	-	0.889	1,3662	+107,35
	R.C.2	3,4067	117,424	114,017	-	1.023	1,3724	+106,81
	R.C.3	2,3379	121,954	119,616	-	0.918	1,3966	+103,84

Les tests physiques comme l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire et la densité sont trois constants propres à un liquide pur, elles sont toujours mesurées mais elles sont indiquées à titre indicatif car la complexité des huiles essentielles ne permet pas de détecter les fraudes grâce à ces paramètres uniquement. L'analyse chimique reste donc indispensable et la mieux adaptée pour tester la qualité des huiles essentielles.

### III. 2 Analyse des huiles essentielles par CG/SM

L'identification des différents composés est effectuée en se basant sur les banques de données spectrales Wiley 7n et NBS 75k.l. (comprenant, respectivement, des spectres de masse de 250000 et 75000 molécules), avec un taux de similitude supérieure ou égal à 90%. Nous présentons dans les tableaux (3,4,...,16) les principaux produits identifiés des différentes huiles avec le nom du composé, la formule brute et le pourcentage en aire. Les chromatogrammes et les spectres de masse des huiles étudiées de Romarin sont représentés sur les figures de l'annexe.

**Tableau 6 : Composition chimique de l'huile de Romarin.3 commerciale (R.C.3)**

Nom du composé	Formule	% Aire
Eucalyptol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	49.08
Camphre	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	20.66
Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	5.75
Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	5,23
Alpha .Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	5.15
Alpha. Pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3.95
O-Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	2.22
Camphène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.46
Alpha –Terpinolene	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	1.42
4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1,14

**Tableau 7: Composition chimique de l'huile authentique de Citron**

Nom du composé	Formule	% Aire
D-Limonène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	35,75
beta-Pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	15,76
Nérol acétate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	10,86
Nérol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	6.70
(E)-Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	6.29
Z-Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	4.45
Géraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	3.20
Géraniol acétate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2.64
Z-Ocimène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.91
Alpha-Pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.15
Bêta-Myrcène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.91

**Tableau 8 : Composition chimique de l'huile de Citron.1 commerciale C.C.1**

Nom du composé	Formule	% Aire
D-Limonène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	73.12
2-Bêta-Pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	10.22
Gamma-Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3.76
Alpha –Pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.24
Z-Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.13
Bêta –Myrcène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.93
Cymène	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,89

**Tableau 9:** Composition chimique de l'huile de Citron.2 commerciale C.C.2

Nom du composé	Formule	% Aire
D-Limonène	$C_{10}H_{16}$	50,93
E-Citral	$C_{10}H_{16}O$	17,95
Alpha-Méthylbenzyl acétate	$C_{10}H_{12}O_2$	13,83
Z-Citral	$C_{10}H_{16}O$	11,33
Décanal	$C_{10}H_{20}O$	1,81
Bêta-Myrcène	$C_{10}H_{16}$	0,84
2,4-Decadiène	$C_{10}H_{16}O$	0,31
Alpha -Pinène	$C_{10}H_{16}$	0,30
Sabinène	$C_{10}H_{16}$	0,18

**Tableau 10:** Composition chimique de l'huile authentique de Lavande

Nom du composé	Formule	% Aire
Linalyl Acétate	$C_{12}H_{20}O_2$	36,73
Linalool	$C_{10}H_{18}O$	31,74
Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	9,44
Caryophyllène	$C_{15}H_{24}$	3,12
Gamma-Terpinène	$C_{10}H_{16}$	2,37
Bêta-Farnesène	$C_{15}H_{24}$	2,31
Alpha -terpinéol	$C_{10}H_{18}O$	2,30
Beta.Ocimène	$C_{10}H_{16}$	1,08
Bêta-Myrcène	$C_{10}H_{16}$	0,71
Alpha-pinène	$C_{10}H_{16}$	0,55
Camphène	$C_{10}H_{16}$	0,47

**Tableau 11:** Composition chimique de l'huile de Lavande.1 commerciale (LV.C.1)

Nom du composé	Formule	% Aire
Linalylacétate	$C_{12}H_{20}O_2$	42,98
Linalool	$C_{10}H_{18}O$	25,11
Camphre	$C_{10}H_{16}O$	3,71
Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	2,54
Limonène	$C_{10}H_{16}$	0,86
Beta.Ocimène	$C_{10}H_{16}$	0,67

**Tableau 12:** Composition chimique de l'huile de Lavande 2 commerciale (LV.C.2)

Nom du composé	Formule	% Aire
LinalylAcétate	$C_{12}H_{20}O_2$	30.33
Limonène	$C_{10}H_{16}$	20.17
Linalool	$C_{10}H_{18}O$	18.04
Camphène	$C_{10}H_{16}$	14.34
Borneol	$C_{10}H_{18}O$	2,11
Limonène	$C_{10}H_{16}$	0.98
Alpha -Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	0,38
Alpha -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	0,35
2.6-Octadien-1-ol-2,7-dimethyl	$C_{10}H_{18}O$	0.40

**Tableau 13:** Composition chimique de l'huile de Lavande.3 commerciale (LV.C.3)

Nom du composé	Formule	% Aire
Linalyl Acétate	$C_{12}H_{20}O_2$	37.51
Linalol	$C_{10}H_{18}O$	21.13
Limonène	$C_{10}H_{16}$	19.05
Camphre	$C_{10}H_{16}O$	7.14
Borneol	$C_{10}H_{18}O$	6.96
Alpha -Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	6.93
Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	5.15
Bêta-clemene	$C_{15}H_{24}$	1.63

**Tableau 14 :** Composition chimique de l'huile authentique de Lentisque

Nom du composé	Formule	% Aire
1R-.alpha.-Pinène	$C_{10}H_{16}$	28,09
Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	9.25
Bêta-Myrcène	$C_{10}H_{16}$	8,78
Bêta-pinène	$C_{10}H_{16}$	8,37
Limonène	$C_{10}H_{16}$	6,91
ë-Cadinène	$C_{15}H_{24}$	4,31
P-Cymene	$C_{10}H_{14}$	3,27
Gamme -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	2,86
Alpha -terpinéol	$C_{10}H_{18}O$	1.51
Phellandrène	$C_{10}H_{16}$	1.41

**Tableau 15 :** Composition chimique de l'huile de Lentisque.1 commerciale (LT.C.1)

Nom du composé	Formule	% Aire
Acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	57,17
Béta-Myrcene	$C_{10}H_{16}$	12.46
Acide linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$	8.26
Alpha-Pinène	$C_{10}H_{16}$	3.83
Limonène	$C_{10}H_{16}$	2,51
Acide palmitique	$C_{17}H_{34}O_2$	1,24
Z-Ocimène	$C_{10}H_{16}$	0.61

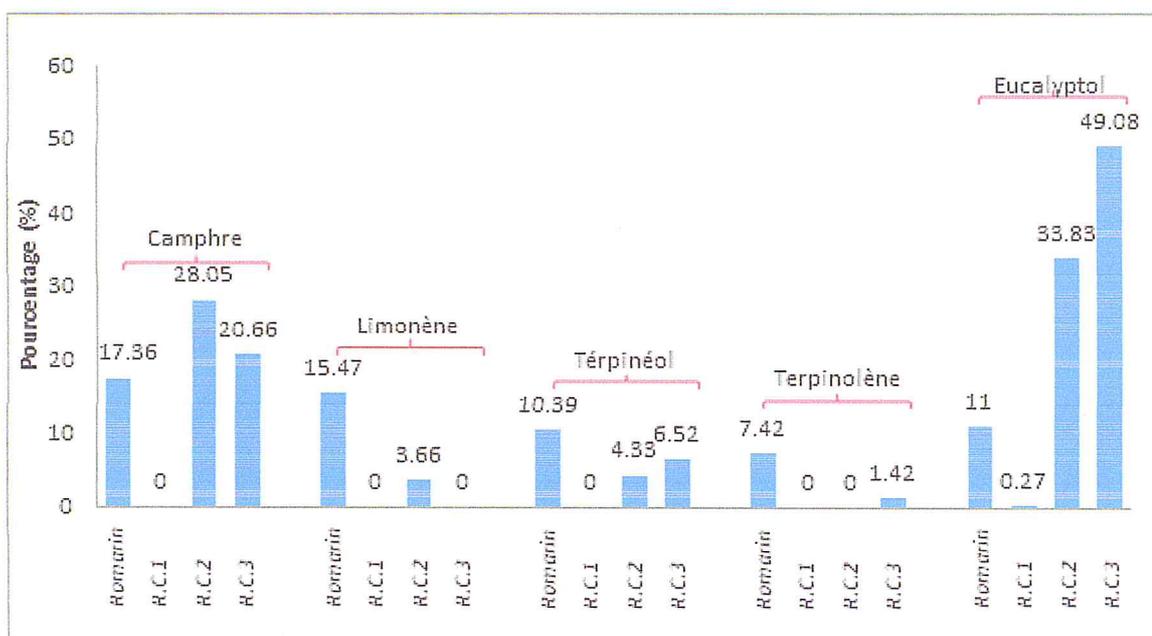
**Tableau 16 :** Composition chimique de l'huile de Lentisque.2 (LT.C.2)

Nom du composé	Formule	% Aire
Acide linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$	39,862
Béta-Myrcene	$C_{10}H_{16}$	10,91
Phénol-3-pentadecyl	$C_{21}H_{36}O$	10.18
Alpha-pinène	$C_{10}H_{16}$	4.37
Acetic Acid,4-methylphenyl ester	$C_9H_{10}O_2$	4.41
9,17-Octadecadienal, (Z)-	$C_{18}H_{32}O$	3,86
Limonène	$C_{10}H_{16}$	2.04

Les résultats d'analyse CG/MS des huiles essentielles authentiques et commerciales permettent de relever les conclusions ci-dessous. Nous avons noté en première positions que les huiles essentielles authentique présentent un plus grand nombre de métabolites secondaires que les huiles essentielles commerciales.

→ *Pour le Romarin*

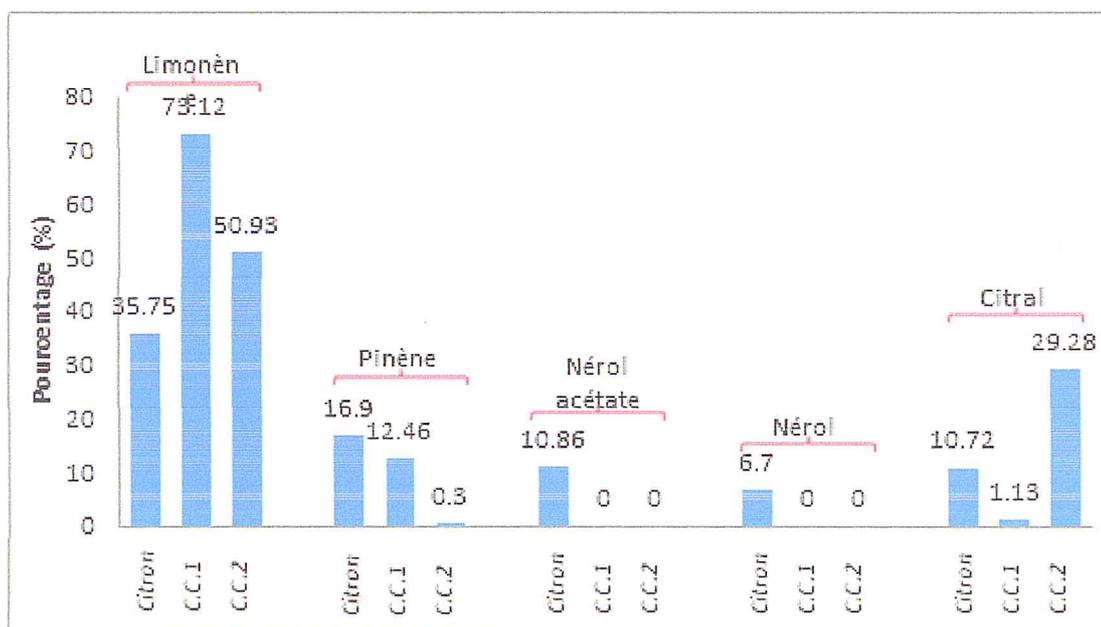
La composition des huiles commerciales romarin 2 et romarin3 présente les même composés organiques que l'huiles essentielles authentiques mais avec des teneurs complètement différentes et montre que le produit majoritaire de l'huile authentique de romarin et le camphre alors que pour les huiles de romarin 2 et 3 c'est l'eucalyptol a contrario, l'huile romarin1 commercial ne présente aucun métabolite secondaire en commun avec l'huile essentielle authentique a l'exceptions du eucalyptol.



**Figure 3 :** Comparaison des teneurs des cinq produits majoritaires de l'huile de Romarin authentique avec les huiles commerciales de Romarin

→ *Pour le citron*

Nous avons noté que les deux huiles commerciales C.C.1 et C.C.2 présentent presque la même composition chimique l'HE authentique sur presque la totalité de leurs composition globale, sauf que l'HE authentique présente un bon nombre de métabolites secondaires en plus de ceux deux dernières huiles, à savoir : le nérol acétate, le géranol, le géranol acétate et l'ocimène.



**Figure 4 :** Comparaison des teneurs des cinq produits majoritaires de l'huile de Citron authentique avec l'huile commerciale

→ *Pour la lavande*

Nous avons retenu que la composition chimique des huiles commerciales est très proche de celle d'huile authentique présentant le même produit majoritaire. Il est à noter que les 3 huiles commerciales ont en commun le camphre, le limonène, le bornéol et l'alpha-terpinolène, des produits qui n'existent pas dans la composition chimique de l'huile authentique.

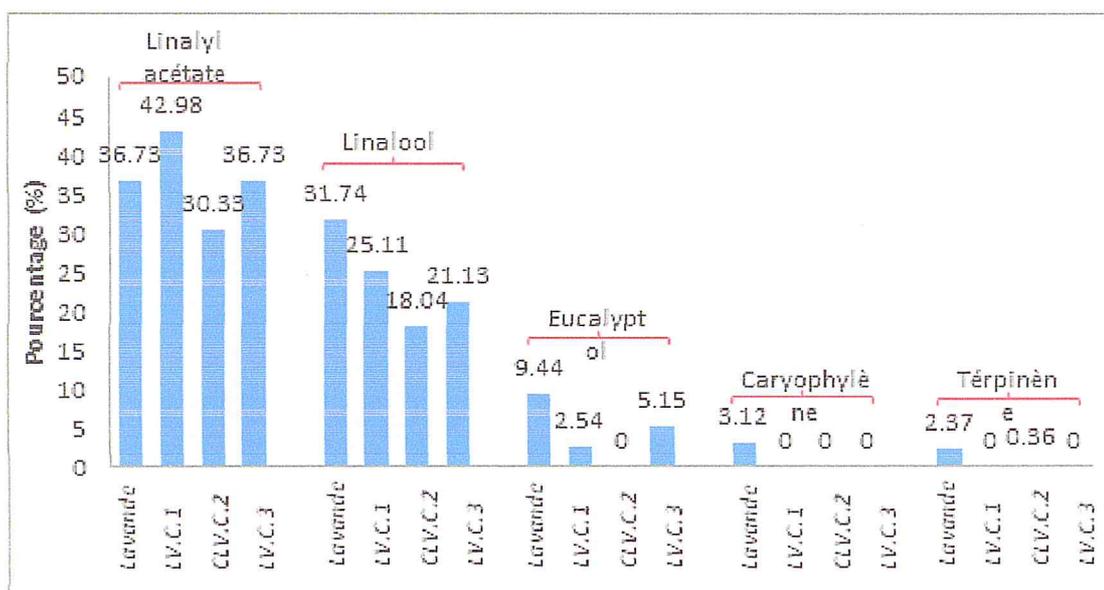


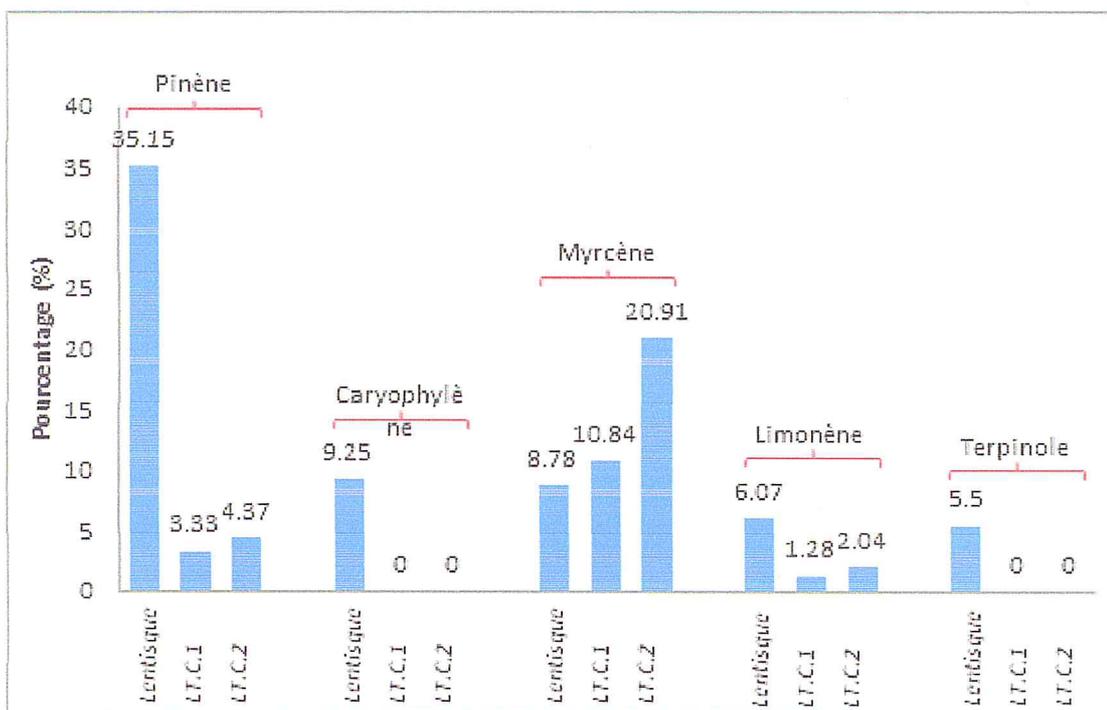
Figure 5: Comparaison des cinq produits majoritaires de l'huile de Lavande authentique avec l'huile commerciale

→ *Pour le lentisque*

Nous avons noté que les deux huiles commerciales Lentisque.1 et Lentisque.2 possèdent 03 composés communs avec l'HE authentique à savoir le limonène, le bêta-myrcène et l'alpha-pinène à différentes proportions.

Il est à signaler que l'huile commerciale Lentisque.1 présente dans sa composition chimique deux acides gras, dont l'acide oléique qui est l'acide gras le plus abondant dans l'organisme et l'acide palmitique qui peut être néfaste pour la santé (risque cardiovasculaire) d'après des études de ces dernières années.

On remarque aussi que l'huile commerciale Lentisque.2 se compose en composé majoritaire l'acide linoléique qui est un acide gras essentiel (c'est-à-dire que l'organisme ne peut pas synthétiser mais qui lui est nécessaire).



**Figure6 :** Comparaison des cinq produits majoritaires de l'huile de Lentisque authentique avec l'huile commerciale

### III. 3. Analyse des huiles essentielles par spectroscopie ATR/IRTF

#### III. 3.1 Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles authentiques

L'allure des spectres infrarouge des huiles essentielles authentique indique, de manière générale, leur richesse en produits hydrocarbonés marqués par la présence de bandes vers 2290-2920 et 2870  $\text{cm}^{-1}$  et oxygéné marqués par la présence de la bande de carbonyle vers 1720  $\text{cm}^{-1}$  et C-O vers 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

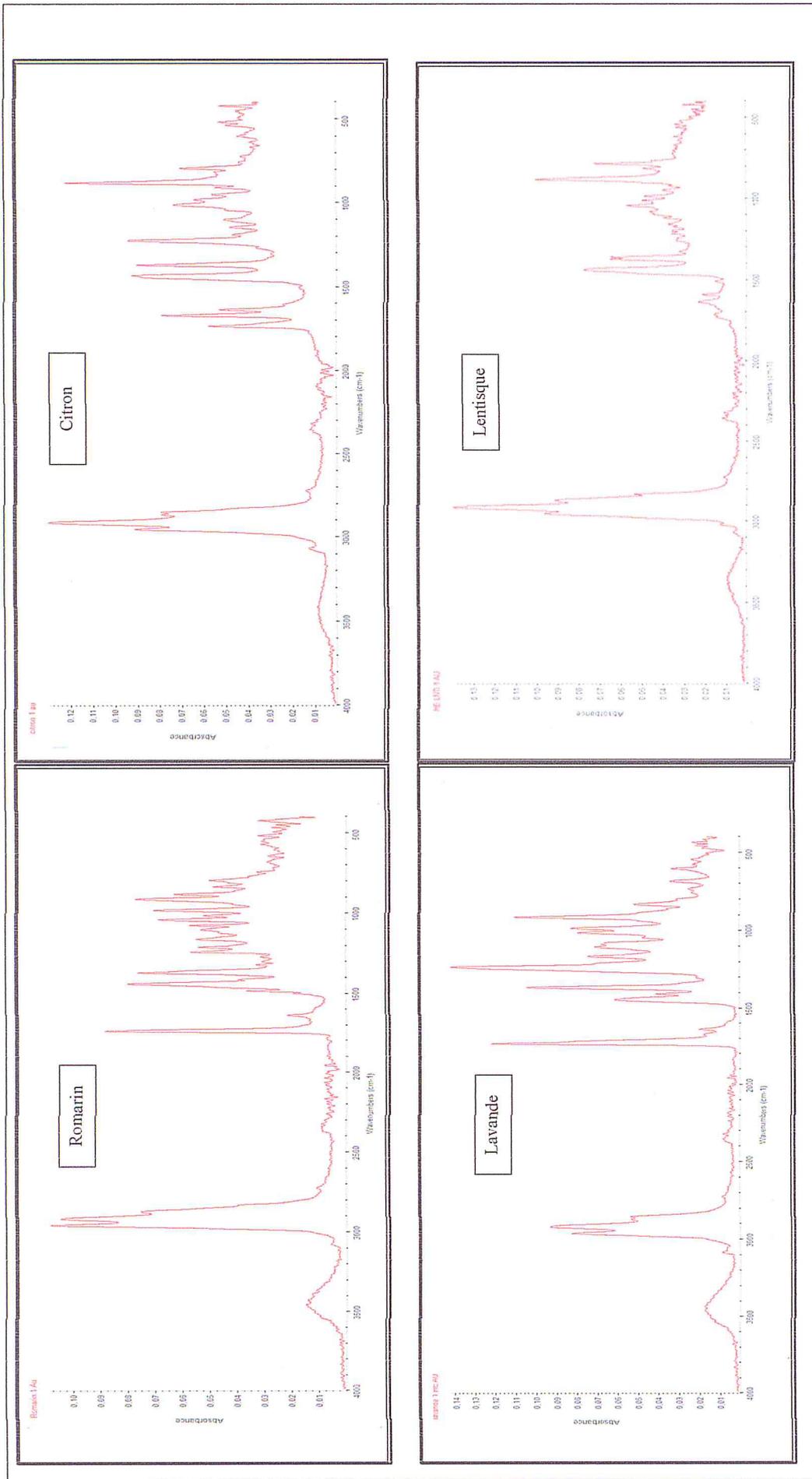


Figure 7 : Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles authentiques

### III. 3.2 Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles commerciales

L'analyse globale des spectres infrarouge des huiles commerciales montrés sur la figure 8 à révéler les remarques suivantes :

- 1) L'allure des spectres des huiles essentielles commerciales est complètement différentes des huiles essentielles authentiques
- 2) Les spectres infrarouges des huiles commerciales d'une même espèce peuvent être complètement différents. Exemple : LV.C1 et LV.C3
- 3) Les spectres infrarouges des huiles commerciales de deux plantes différentes peuvent être exactement les même. Exemple : C.C.2 et LV.C.3
- 4) Les spectres infrarouges des huiles commerciales sont en fait, départagés en deux groupes présentant chacun le même spectre comme l'illustre la figure 9.

Les résultats d'analyse par spectromètre ATR/IRTF sont surprenants, car si l'analyse par CG/SM a révélé des compositions chimiques différentes des huiles commerciales on devrait en aucun cas voir les mêmes spectres infrarouges.

Les spectres infrarouges des huiles commerciales du groupe (a) montrent qu'il s'agit bien d'un ester et ce par la présence de la bande carbonyle C=O à  $1720\text{cm}^{-1}$  et du groupe C-O, spécifique des esters à  $1150\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouge des huiles commerciales du groupe (b) indique qu'il s'agit d'un hydrocarbure saturé et ce en l'absence de bandes spécifiques de groupement fonctionnels. Suite à ce qui précède, on peut conclure que les résultats obtenus par ATR/IRTF, ne présentent aucune concordance avec les résultats obtenue par CG/SM.

Effectivement, la comparaison des spectres des spectres IR de l'huile commerciale avec celui du produit majoritaire, identifier par CG/SM ne présente aucune bande commu

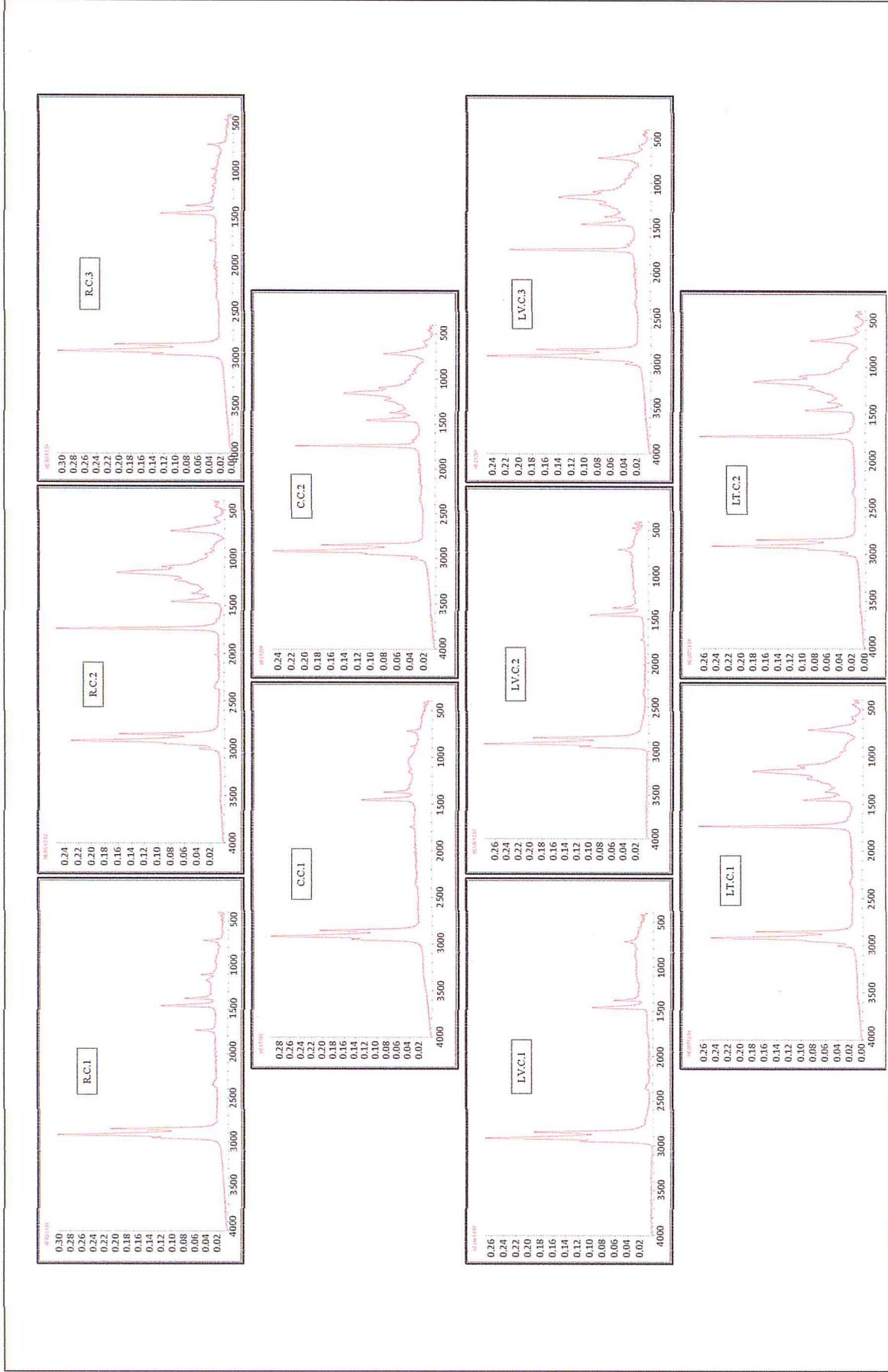


Figure 8 : Spectres ATR/IRTF des huiles commerciales

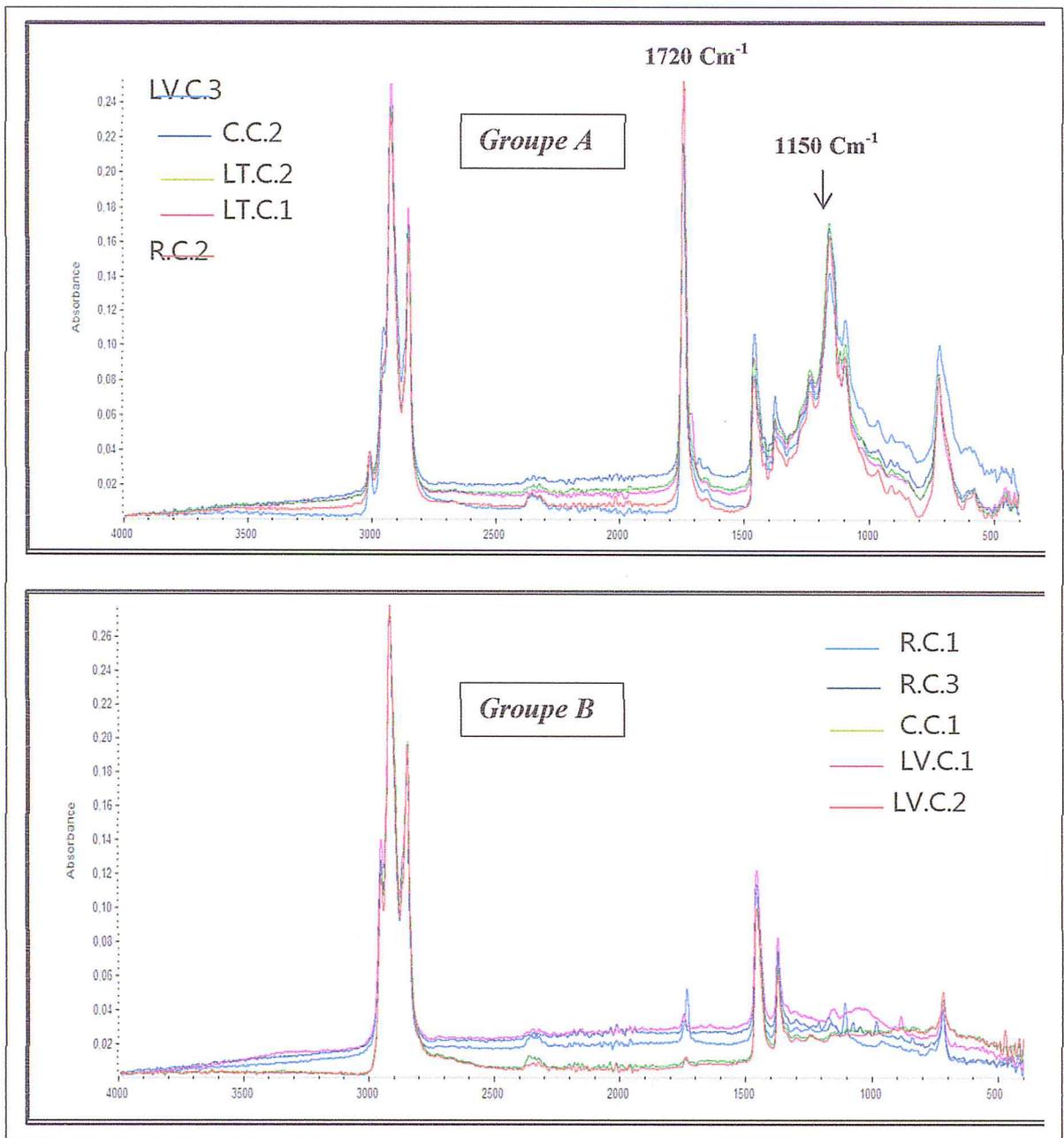


Figure 9 : Spectres ATR/IRTF des groupes des huiles commerciales

### III.3.3 Spectres ATR/IRTF des huiles reconstituées

Afin de confirmer la divergence des résultats obtenus par CG/SM et par ATR/IRTF, nous avons procédé à la reconstitution de l'huile commerciale selon la composition fournie par CG/SM pour cela, nous avons exploité la banque de donnée spectrale IRTF dont nous disposons.

A titre d'exemple, les spectres IR de la figure 10 montre que le spectre IR de l'huile commerciale de citron reconstituée est différent du spectre IR des deux l'huiles commerciales de citron.

Acontrario, toutes les bandes de l'huile authentique de citron reconstituée apparaissent sur le spectre IR de l'huile authentique de citron comme l'illustre la figure 11.

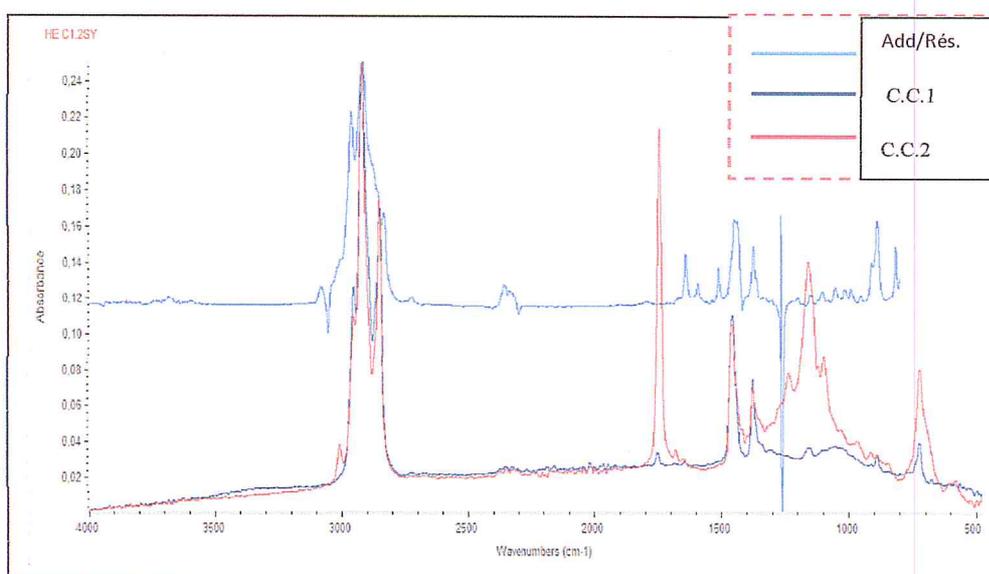


Figure 10 : Spectre IR de l'huile commerciale de citron reconstituée

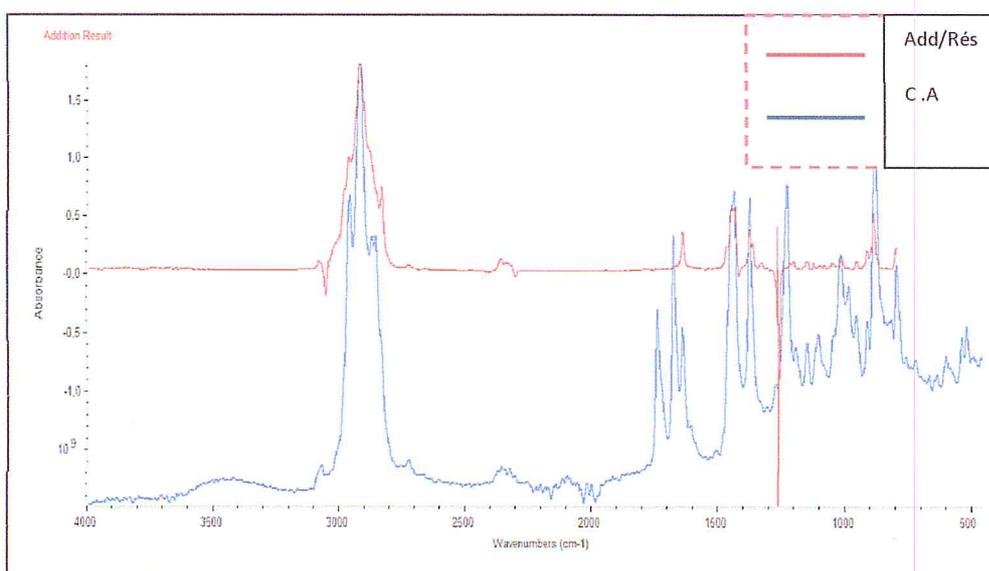


Figure 11 : Spectre IR de l'huile authentique de citron reconstituée

### III. 4 Interprétations de la différence des résultats obtenus par CG/SM et par ATR/IRTF

Les spectres infrarouge identiques des huiles commerciales groupe (a) et groupe (b) indiquent la présence d'un diluant ou d'un mélange de diluants en proportion majoritaire dans les huiles commerciales.

Ces diluants présentant des propriétés bien définies (rhéologie, onctiosité, viscosité ...) n'ont pas pu être détectés par analyse CG/SM dans conditions de l'analyse, s'agissant ainsi ou d'un produit lourd dont la température d'évaporation est supérieure à température maximale considérée dans cette étude ou d'un produit léger qui s'est élué avec la phase mobile.

Nous avons tenté d'identifier les produits qui pourront être ajoutés aux huiles commerciales du groupe (a). Pour cela, nous nous sommes basés sur trois points à savoir :

- Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits dont ils sont souvent responsables de l'arôme. La parfumerie et l'industrie alimentaire utilisent aussi les esters et les obtiennent par extraction ou par synthèse.
- La recherche dans la bibliothèque spectrale IRTF nous a révélé que l'allure des spectres des huiles commerciales du groupe (a) ressemble beaucoup à celle de l'acétate d'éthyle montré sur la figure 8.
- La température d'ébullition de l'acétate d'éthyle par exemple est de 77 °C.

De ce fait, le produit ajouté est probablement un ester léger.

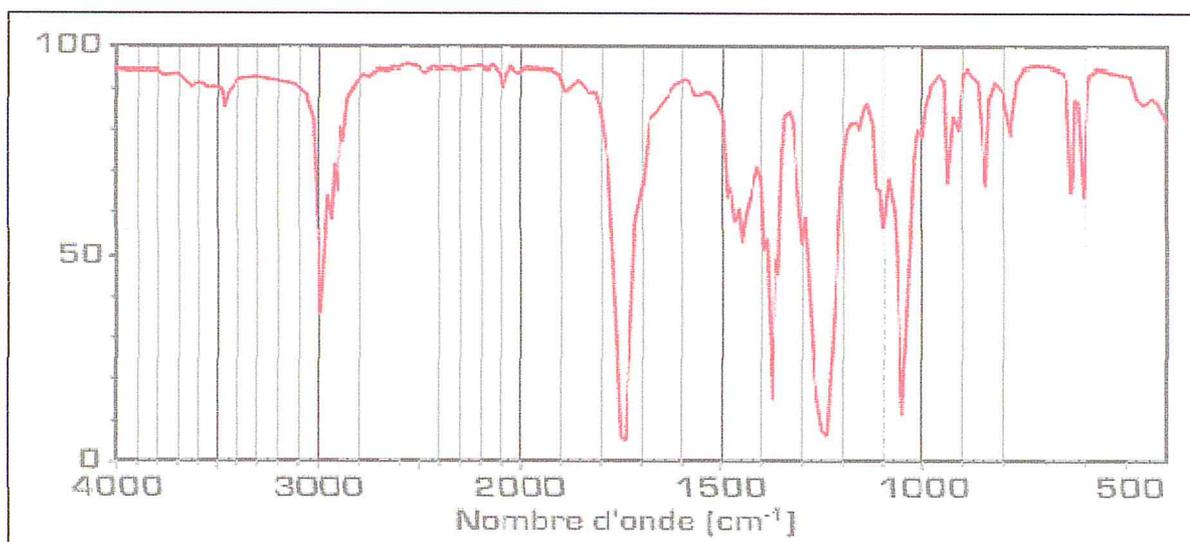


Figure 12 : Spectre IRTF de la bibliothèque spectrale IRTF de l'acétate d'éthyle

**CONCLUSION  
GENERALE**

## Conclusion générale

Au terme de notre étude, basé sur la contribution de la spectroscopie ATR/IRTF pour la détection de fraudes des huiles essentielles commerciales, des conclusions sont à tirer et doivent être prise en considérations :

- ❖ Les tests physiques comme l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire et la densité sont trois constants propres à un liquide pur, elles sont toujours mesurées mais elles sont indiquées à titre indicatif car la complexité des huiles essentielles ne permet pas de détecter les fraudes grâce à ces paramètres uniquement. L'analyse chimique reste donc indispensable et la mieux adaptée pour tester la qualité des huiles essentielles.
- ❖ Les résultats d'analyse CG/SM des huiles essentielles authentiques et commerciales permettent de relever les conclusions ci-dessous. Nous avons noté en première positions que les huiles essentielles authentique présentent un plus grand nombre de métabolites secondaires que les huiles essentielles commerciales.

### *Pour le Romarin*

La composition des huiles commerciales romarin 2 et romarin 3 présente les même composée organique que l'huile essentielle authentique mais avec des teneurs complètement différentes et montre que le produit majoritaire de l'huile authentique de romarin et le camphre alors que pour les huiles de romarin 2 et 3 c'est eucalyptol a contrario, l'huile romarin1 commercial ne présente aucun métabolites secondaires en commun avec l'huile essentielle authentique a l'exceptions du eucalyptol.

### *Pour le citron*

Nous avons noté que les deux huiles commerciales C.C.1 et C.C.2 présentent presque la même composition chimique l'HE authentique sur presque la totalité de leurs composition globale, sauf que l'HE authentique présente un bon nombre de métabolites secondaires en plus de ceux deux dernières huiles, à savoir : le nérol acétate, le géraniol, le géraniol acétate et l'ocimène.

### *Pour la lavande*

Nous avons retenue que la composition chimique des huiles commerciales est très proche de celle d'huile authentique présentant le même produit majoritaire. Il est à noter que les 3 huiles commerciales ont en commun le camphre, le limonène, le bornéol et l'alpha-

terpinolène, des produits qui n'existent pas dans la composition chimique de l'huile authentique.

#### *Pour le lentisque*

Nous avons noté que les deux huiles commerciales Lentisque.1 et Lentisque.2 possèdent 03 composés communs avec l'HE authentique à savoir le limonène, le bêta-myrcène et l'alpha-pinène à différentes proportions.

Il est à signaler que l'huile commerciale Lentisque.1 présente dans sa composition chimique deux acides gras, dont l'acide oléique qui est l'acide gras le plus abondant dans l'organisme et l'acide palmitique qui peut être néfaste pour la santé (risque cardiovasculaire) d'après des études de ces dernières années.

On remarque aussi que l'huile commerciale Lentisque.2 se compose en composé majoritaire l'acide linoléique qui est un acide gras essentiel (c'est-à-dire que l'organisme ne peut pas synthétiser mais qui lui est nécessaire).

❖ Concernant l'Analyse des huiles essentielles par spectroscopie ATR/IRTF :

 Les Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles authentiques dont l'allure des spectres infrarouge de ces dernières indique, de manière générale, leur richesse en produits hydrocarbonés marqués par la présence de bandes vers 2290-2920 et 2870  $\text{cm}^{-1}$  et oxygéné marqués par la présence de la bande de carbonyle vers 1720  $\text{cm}^{-1}$  et C-O vers 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

 Les Spectres ATR/IRTF des huiles essentielles commerciales dont leurs analyses globales ont révélé les remarques suivantes :

- 1) L'allure des spectres des huiles essentielles commerciales est complètement différentes des huiles essentielles authentiques
- 2) Les spectres infrarouges des huiles commerciales d'une même espèce peuvent être complètement différents. Exemple : LV.C1 et LV.C3
- 3) Les spectres infrarouges des huiles commerciales de deux plantes différentes peuvent être exactement les mêmes. Exemple : C.C.2 et LV.C.3
- 4) Les spectres infrarouges des huiles commerciales sont en fait, départagés en deux groupes présentant chacun le même spectre.

Les résultats d'analyse par spectromètre ATR/IRTF sont surprenants, car si l'analyse par CG/SM a révélé des compositions chimiques différentes des huiles commerciales on devrait en aucun cas voir les mêmes spectres infrarouges.

Les spectres infrarouges des huiles commerciales du groupe (a) montrent qu'il s'agit bien d'un ester et ce par la présence de la bande carbonyle C=O à  $1720\text{cm}^{-1}$  et du groupe C-O, spécifique des esters à  $1150\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouge des huiles commerciales du groupe (b) indique qu'il s'agit d'un hydrocarbure saturé et ce en l'absence de bandes spécifiques de groupement fonctionnels. Suite à ce qui précède, on peut conclure que les résultats obtenus par ATR/IRTF, ne présentent aucune concordance avec les résultats Obtenue par CG/SM.

Effectivement, la comparaison des spectres IR de l'huile commerciale avec celui du produit majoritaire, identifier par CG/SM ne présente aucune bande commune.

- ❖ La différence des résultats obtenus par CG/SM et par ATR/IRTF indiquent la présence d'un diluant ou d'un mélange de diluants en proportion majoritaire dans les huiles commerciales.

Ces diluants présentant des propriétés bien définies (rhéologie, onctiosité, viscosité ...) n'ont pas pu être détectés par analyse CG/SM dans conditions de l'analyse, s'agissant ainsi ou d'un produit lourd dont la température d'évaporation est supérieure à température maximale considérée dans cette étude ou d'un produit léger qui s'est élué avec la phase mobile.

Nous avons tenté d'identifier les produits qui pourront être ajoutés aux huiles commerciales du groupe (a). Pour cela, nous nous sommes basés sur trois points à savoir :

- Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits dont ils sont souvent responsables de l'arôme. La parfumerie et l'industrie alimentaire utilisent aussi les esters et les obtiennent par extraction ou par synthèse.
- La recherche dans la bibliothèque spectrale IRTF nous a révélé que l'allure des spectres des huiles commerciales du groupe (a) ressemble beaucoup à celle de l'acétate d'éthyle.
- La température d'ébullition de l'acétate d'éthyle par exemple est de  $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

De ce fait, le produit ajouté est probablement un ester léger.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- [1] Histoire du paludisme. Le paludisme à Madagascar Enseignement de médecine tropicale des pays de l'océan Indien:  
<http://medecinetropicale.free.fr/cours/histoirepalu.htm>
- [2] Les Huiles essentielles : [https://www.doc-developpement-durable.org/file/Huiles\\_essentielle/FICHES\\_PLANTES&HUILES/guide\\_he.pdf](https://www.doc-developpement-durable.org/file/Huiles_essentielle/FICHES_PLANTES&HUILES/guide_he.pdf)
- [3] A.-M. Buronzo, « Grand guide des huiles essentielles », Hachette pratique, 2008, N° PP.27-29.
- [4] A. Laurent, C. Delerme « Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles », Direction de l'Évaluation de la Publicité, des Produits Cosmétiques et Biocides –Département de l'évaluation des produits cosmétiques, biocides et de tatouage, (2008).
- [5] D. Festy, « Ma bible des huiles essentielles ».
- [6] D.Baudoux, « Les cahiers pratiques d'aromathérapie selon l'école française – Soins palliatifs ».
- [7] D. Baudoux, « L'aromathérapie - Se soigner par les huiles essentielles ».
- [8] L. Bosson, « L'aromathérapie énergétique – Guérir avec l'âme des plantes ».
- [9] J.-P. Willem, « Les huiles essentielles médecine d'avenir ».
- [10] R. Tisserand, R. Young, « Essential oil safety », (2014), 2nd edition, Elsevier, p. 73.
- [11] J.B. Christensson, S. Johansson, L. Hagvall, C. Jonsson, A. Börje, A.T. Karlberg, “Limonene hydroperoxide analogues differ in allergenic activity”, Journal compilation, (2008), 59(6), 344-352.
- [12] S. B. Turnispeed, A. J. Allentoff, J. A. Thmpson, “Analysis of trimethylsilylperoxy derivatives of thermally labile hydroperoxides by gas chromatography-mass spectrometry”, Analytical biochemistry, (1993), 213(2), 218-225.
- [13] « Les Huiles essentielles » : [https://www.doc-developpement-durable.org/file/Huiles\\_essentielle/FICHES\\_PLANTES&HUILES/guide\\_he.pdf](https://www.doc-developpement-durable.org/file/Huiles_essentielle/FICHES_PLANTES&HUILES/guide_he.pdf)
- [14] A. Laurent, C. Delerme « Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles », Direction de l'Évaluation de la Publicité, des Produits Cosmétiques et Biocides –Département de l'évaluation des produits cosmétiques, biocides et de tatouage, (2008).

- [15] F.Patri et V.Silano, « Conseil de l'Europe, Les plantes dans les cosmétiques : plantes et préparations à base de plantes utilisées en tant qu'ingrédients dans les produits cosmétiques », V. I, (2002).
- [16] R. Anton., F. Patri et V.Silano, « Conseil de l'Europe, Les plantes dans les cosmétiques plantes et préparations à base de plantes utilisées en tant qu'ingrédients dans les produits cosmétiques », V. II,(2001).
- [17] G.Patri, V.silano,R.Anton "Plants in cosmetics-Potentially harmful components prepared by the Committee of experts on cosmetic products », Editions du Conseil de l'Europe V. III, P.270,(2006 )
- [18] N. Ouis.« Etude chimique et biologique des huiles essentielles de coriandre, de fenouil et de persil ». Faculté des Sciences Exactes et Appliquées Département de Chimie. Université d'Oran 1, (2015).
- [19] AFNOR, « Recueil de normes: les huiles essentielles ». Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles, AFNOR, 661-663, (2000).
- [20] T.-T. Karima, « Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie (Nord Algérien). Evaluation de leurs effets sur la bruche du niébé *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera : Bruchidae) ».
- [21] AFNOR, Association française de normalisation. Huile essentielles, T2, Monographie relatives aux huiles 6<sup>ème</sup> édition. Paris, (2000).
- [22] A.J.P. Martin et R.L.M. Synge, « A new form of chromatogram employing two liquid phases », *Biochemical Journal*, (1941).
- [23] A.T.James, A.J.P Martin, « Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid *Biochemical* », *Journal*, (1952).
- [24] J. De Graeve, F. Berthou, et M. Prost, « Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse », Edition Masson, (1986)
- [25] Halket. « Chemical derivatization and mass spectral libraries in metabolic profiling by GC/MS and LC/MS/MS », *Journal of Experimental Botany*, (2004).
- [26] Vogel, J. Mendham, J. Toullec, M. Mottet, « Analyse chimique quantitative de Vogel », Ed. De Boeck, Bruxelles, (2006).
- [27] L. Benezzeddine-Boussaidi, G. Cazorla, C-Y. Guezennec, E. Fantena, P. Burnat, « Contrôle biologique de l'entraînement sportif par spectrométrie IR-TF », *Science & sports*, 23 (2008) 283-291.

- [28] «Méthodes spectrométriques d'analyse et de la caractérisation », Génie des Procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne
- [29] F. Rouessac, A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris (1998).
- [30] R.-A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris (1998).

# ANNEXES

## Annexe 1 : Les chromatogrammes d'analyse CG/SM des huiles authentiques et commerciales

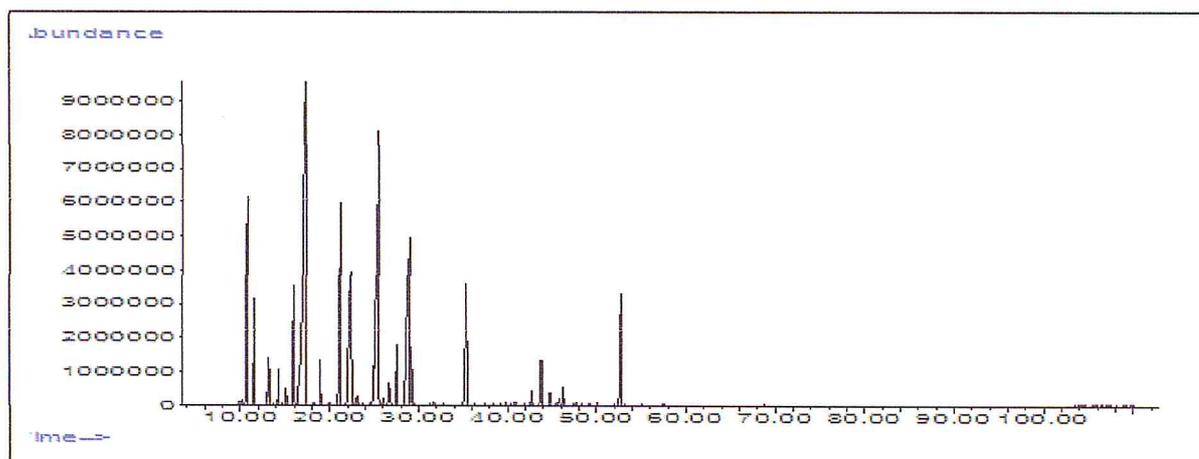


Figure 13 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin authentique

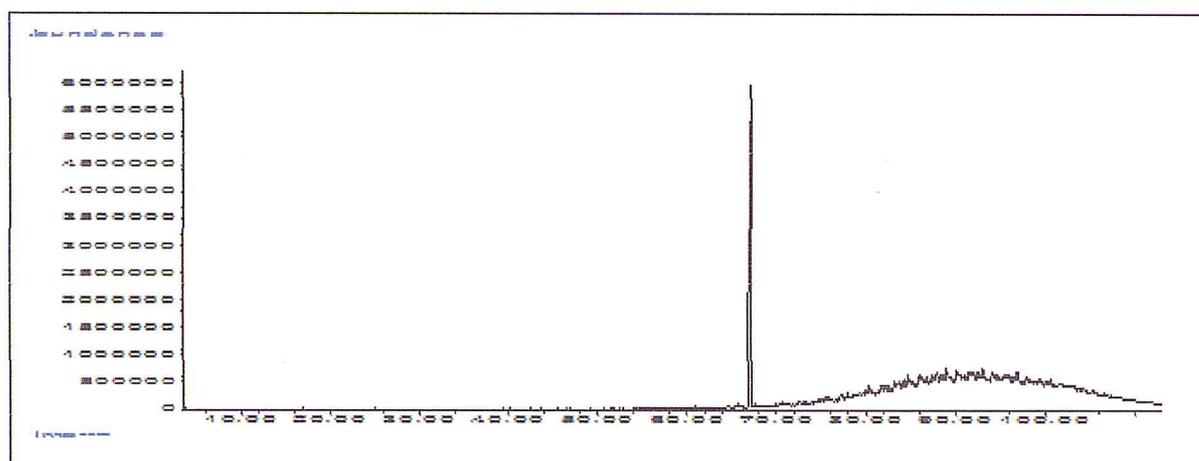


Figure 14 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin.1 commerciale (R.C.1)

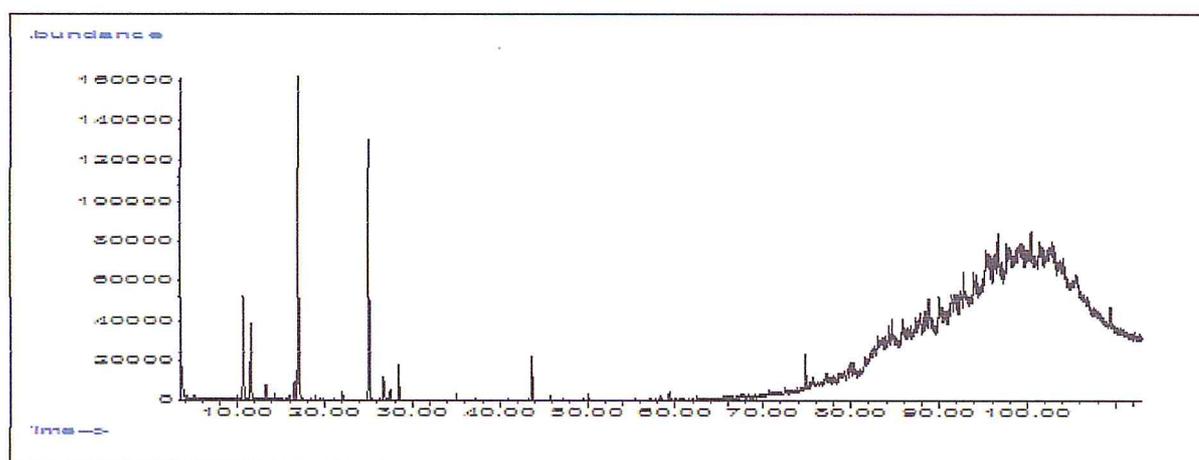


Figure 15 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin.2 commerciale (R.C.2)

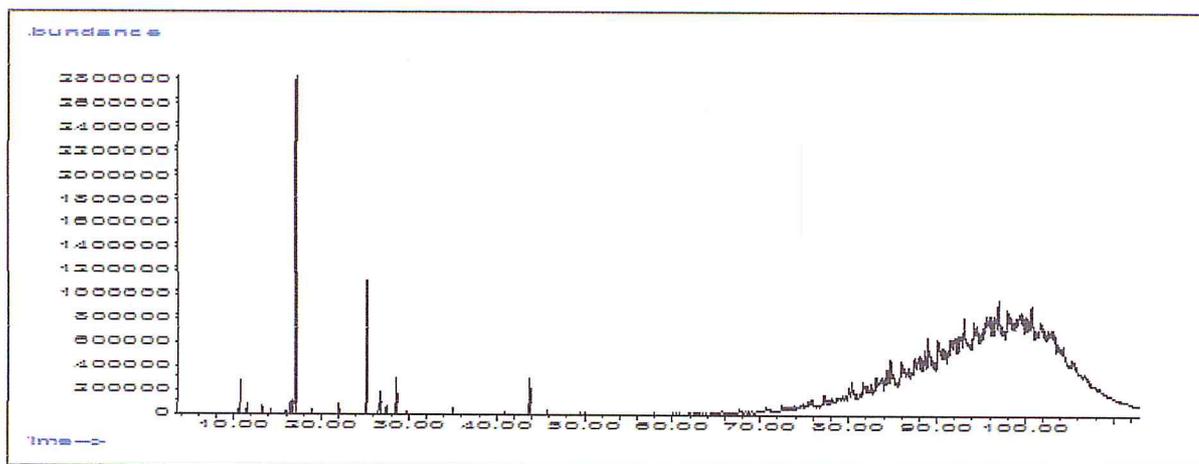


Figure 16 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Romarin.3 commerciale (R.C.3)

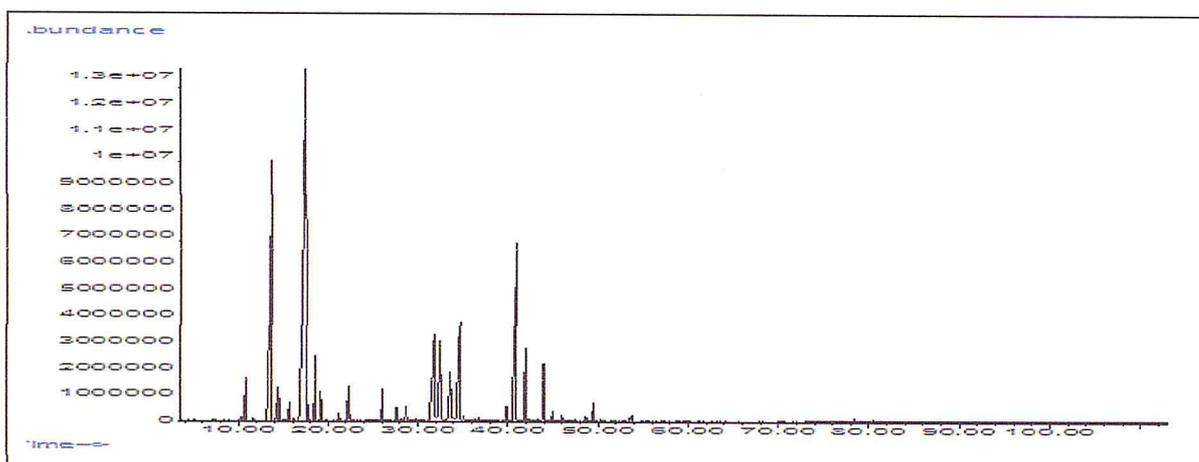


Figure 17 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Citron authentique

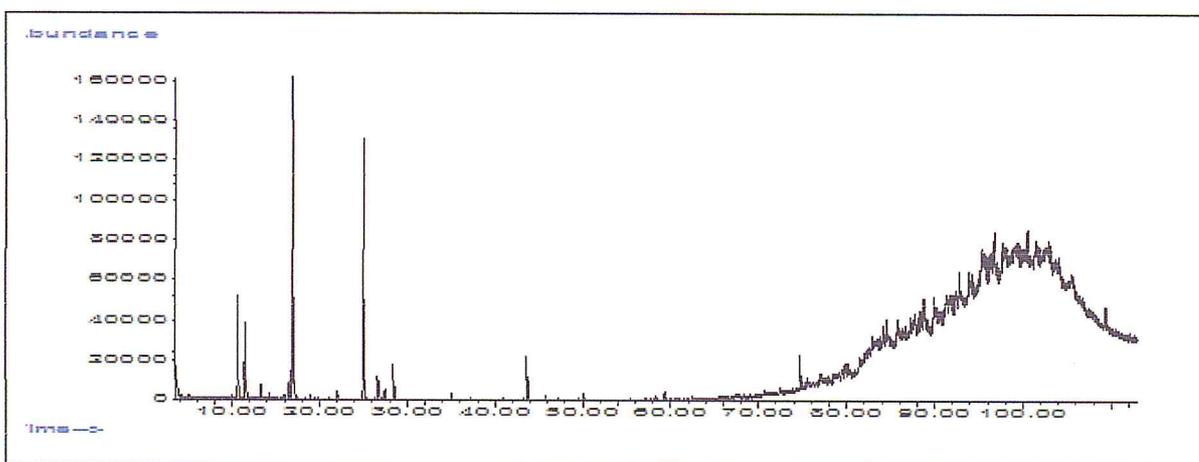


Figure 18 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Citron.1 commerciale (C.C.1)

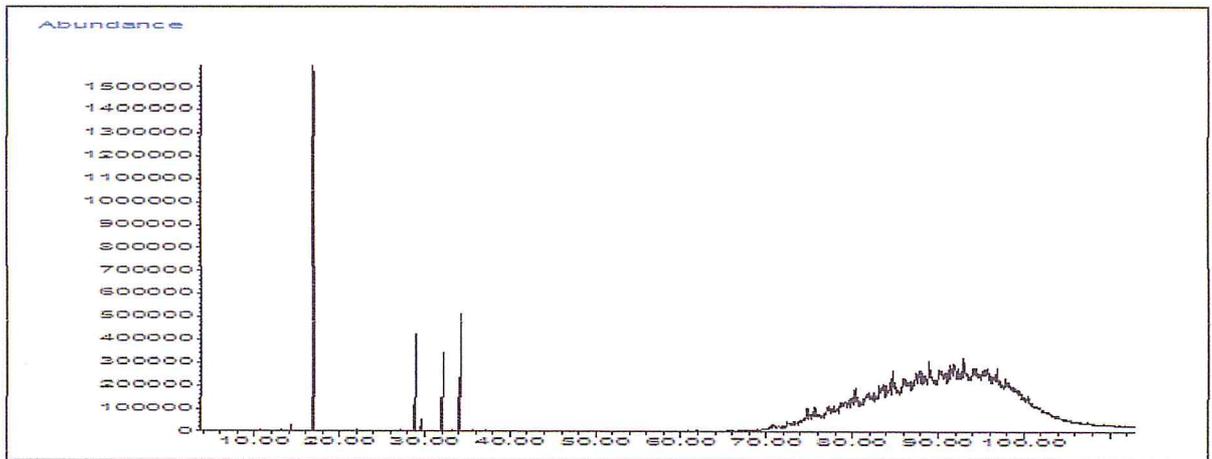


Figure 19 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Citron.2 commerciale (C.C.2)

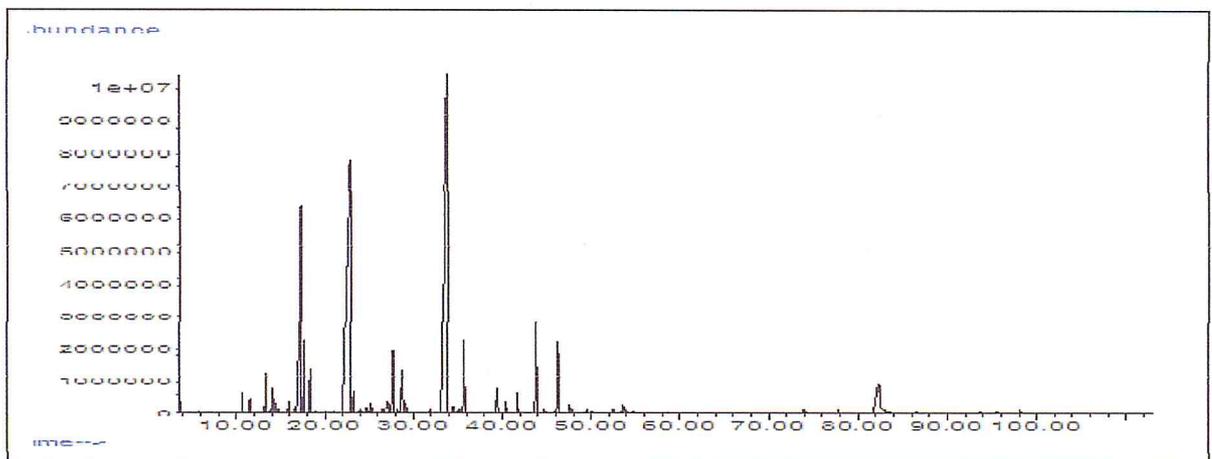


Figure 20 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande authentique

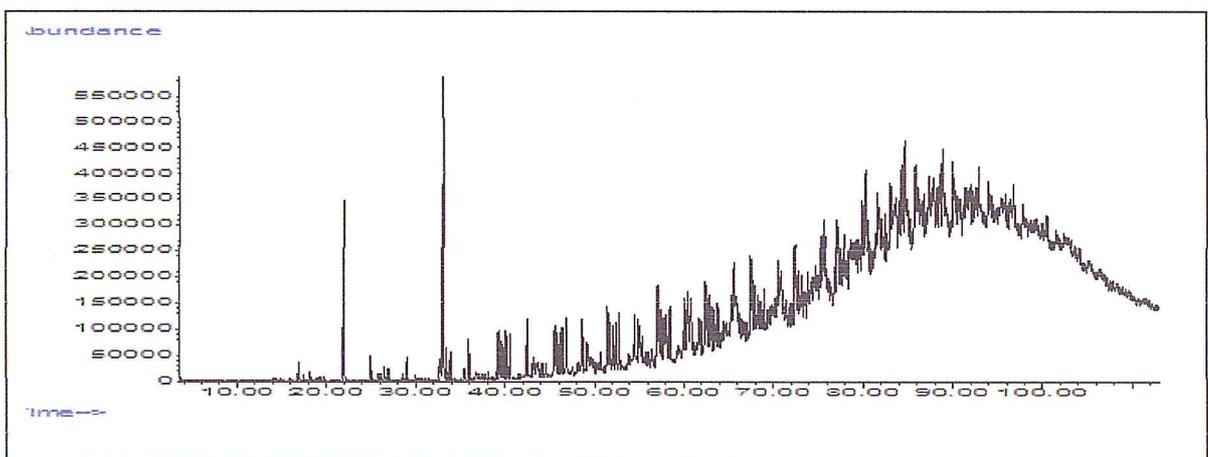


Figure 21 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande.1 commerciale (LV.C.1)

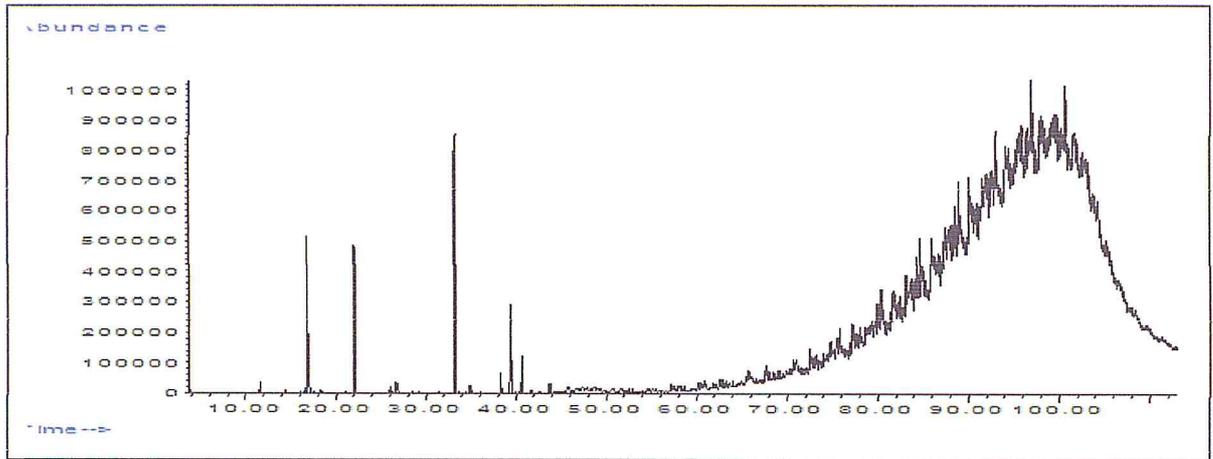


Figure 22 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande.2 commerciale (LV.C.2)

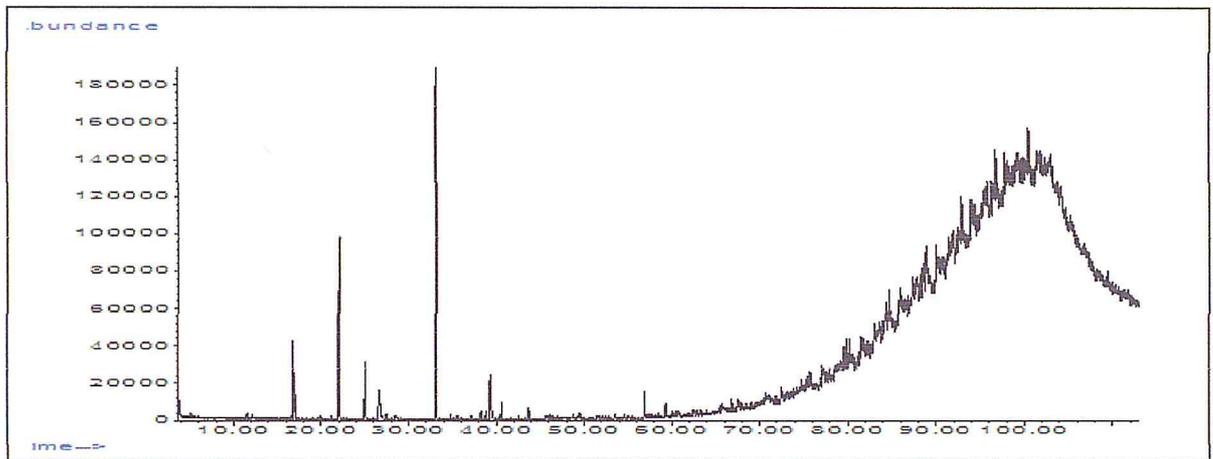


Figure 23 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lavande.3 commerciale (LV.C.3)

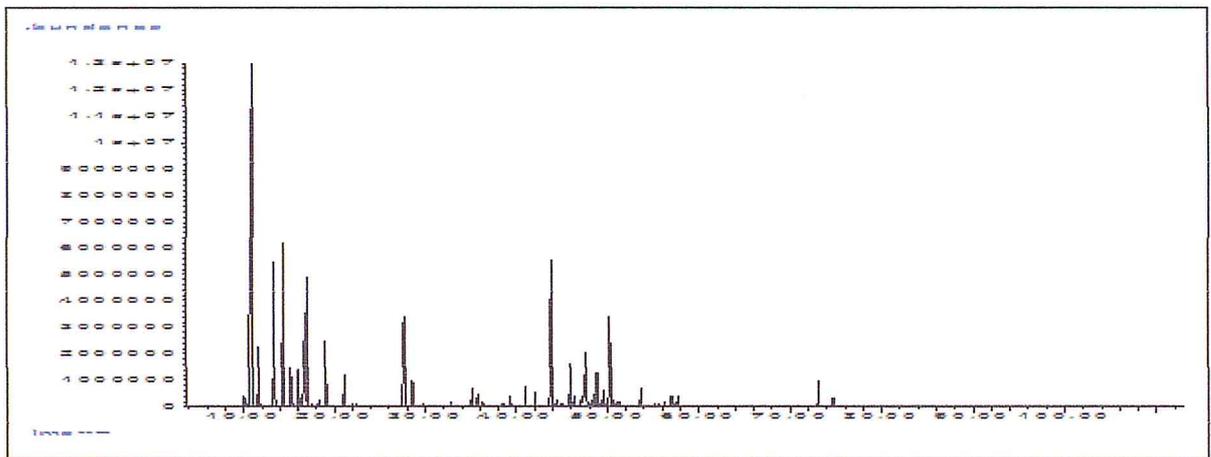


Figure 24 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lentisque authentique

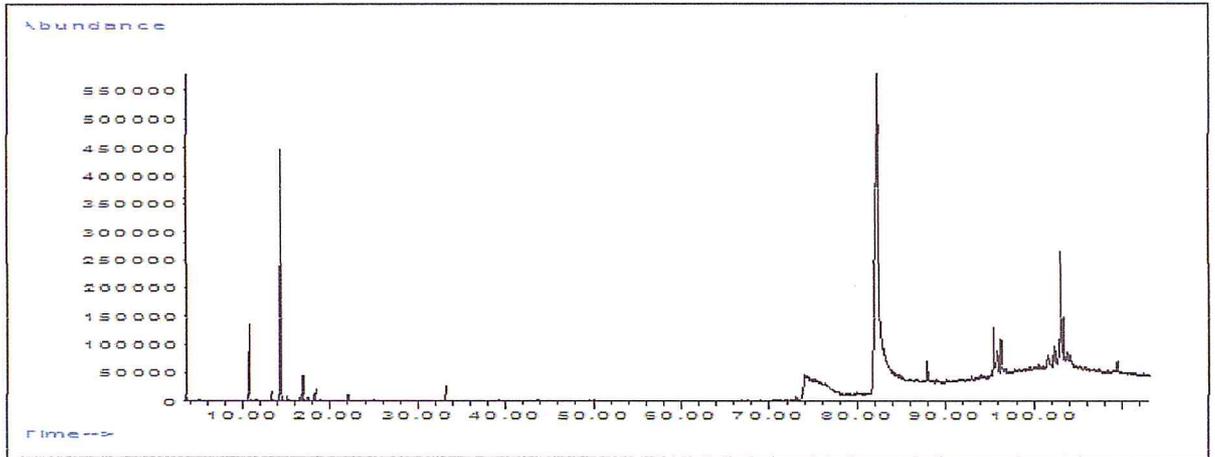


Figure 25 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lentisque.1 commerciale (LT.C.1)

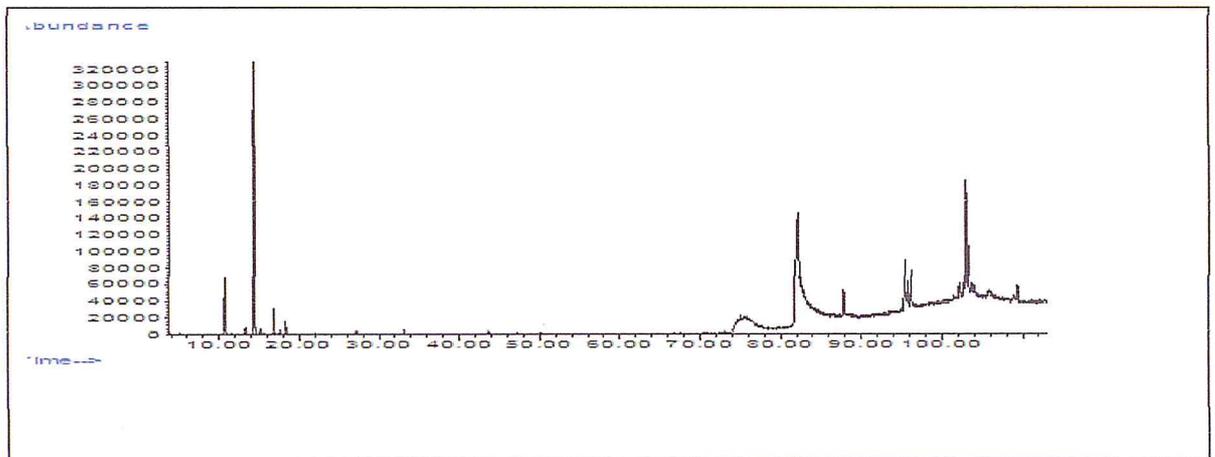
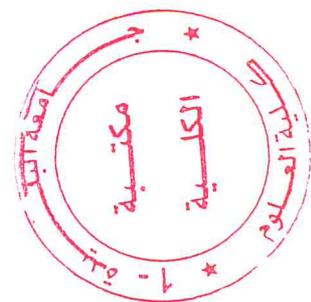
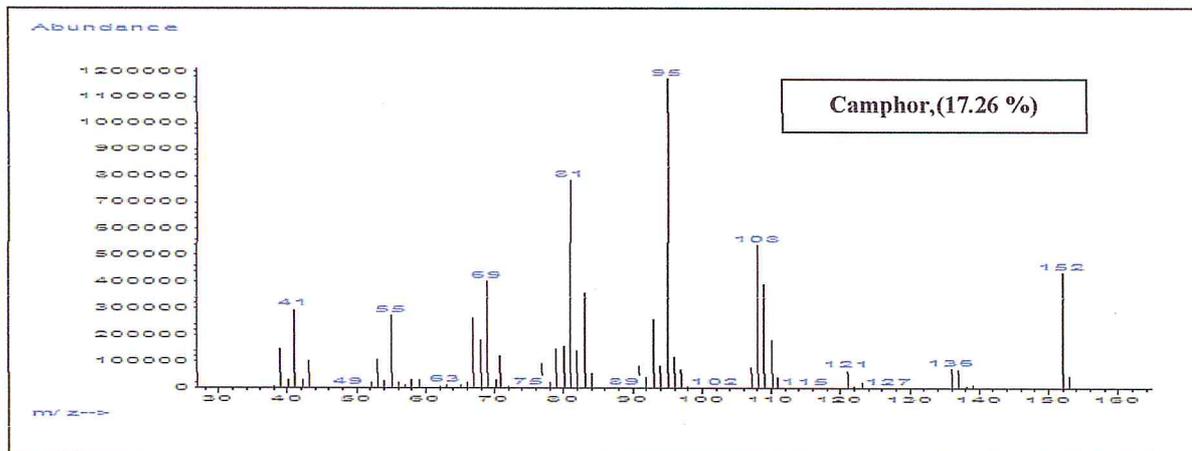


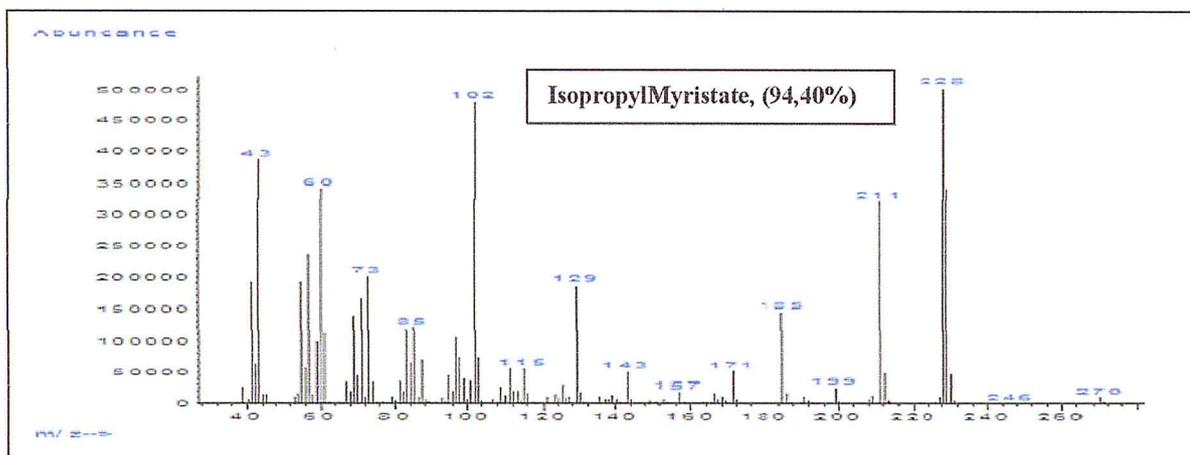
Figure 26 : Chromatogramme de l'analyse CG/SM de l'huile de Lentisque.2 commerciale (LT.C.2)



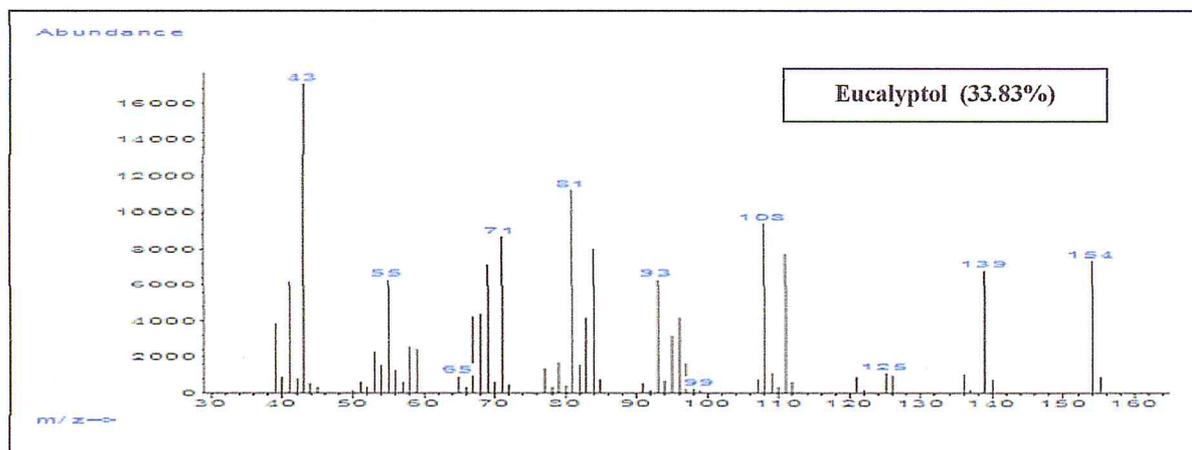
**Annexe 2: Spectres de masse des composés majoritaires des huiles authentiques et commerciales**



**Figure 27 :** Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile authentique de Romarin



**Figure 28 :** Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Romarin.1 (R.C.1)



**Figure 29 :** Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Romarin.2 (R.C.2)

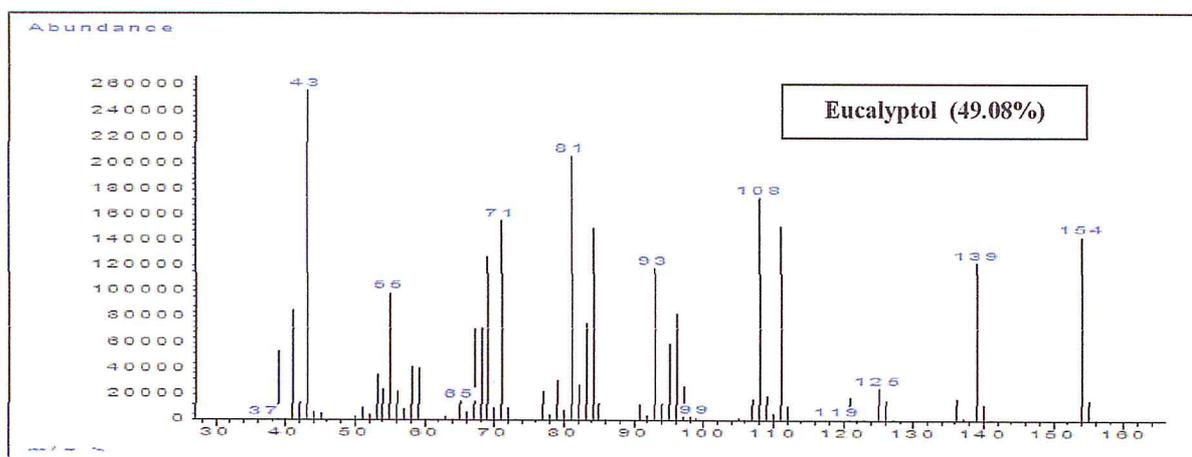


Figure 30 : Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Romarin.3 (R.C.3)

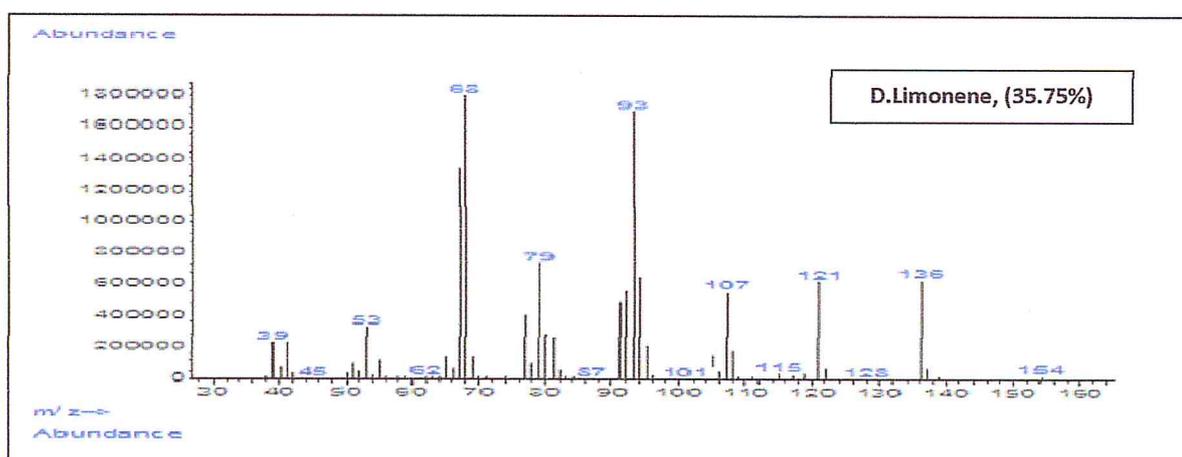


Figure 31 : Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Citronauthentique

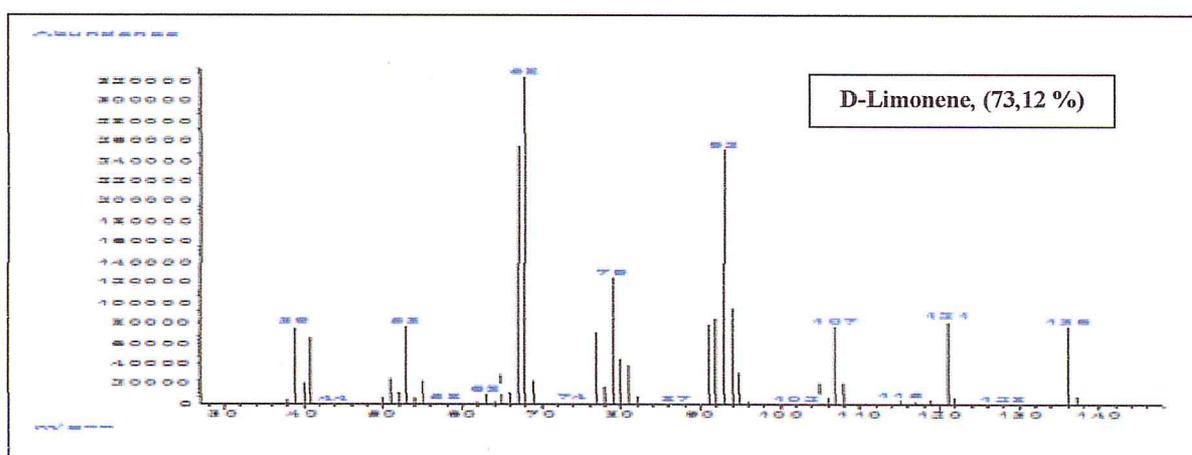


Figure 32 : Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Citron.1 (C.C.1)

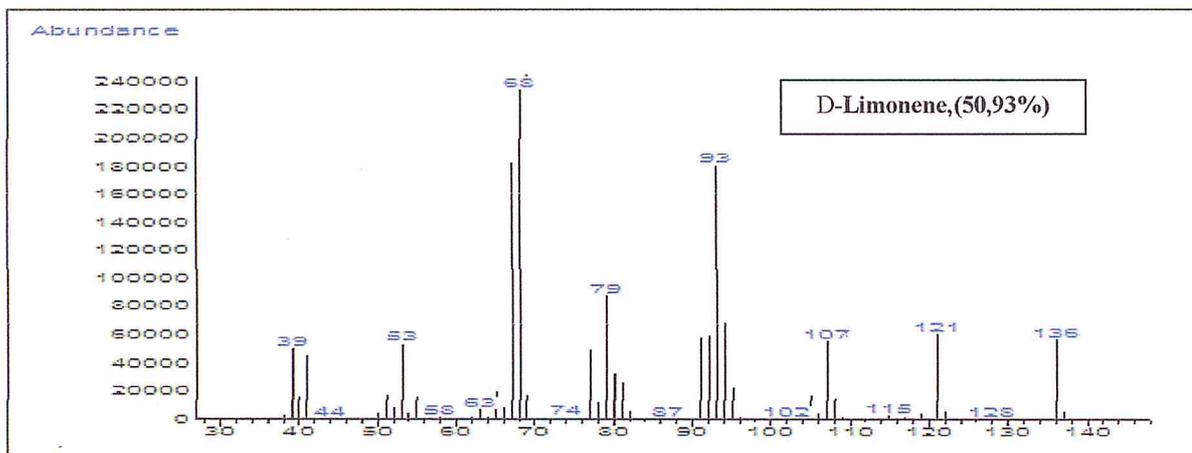


Figure 33 : Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Citron.2 (C.C.2)

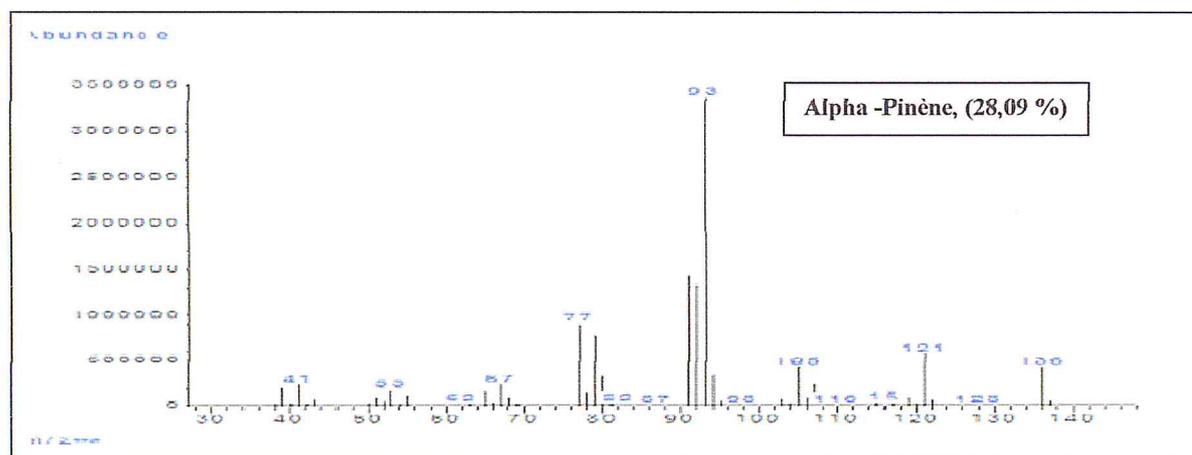
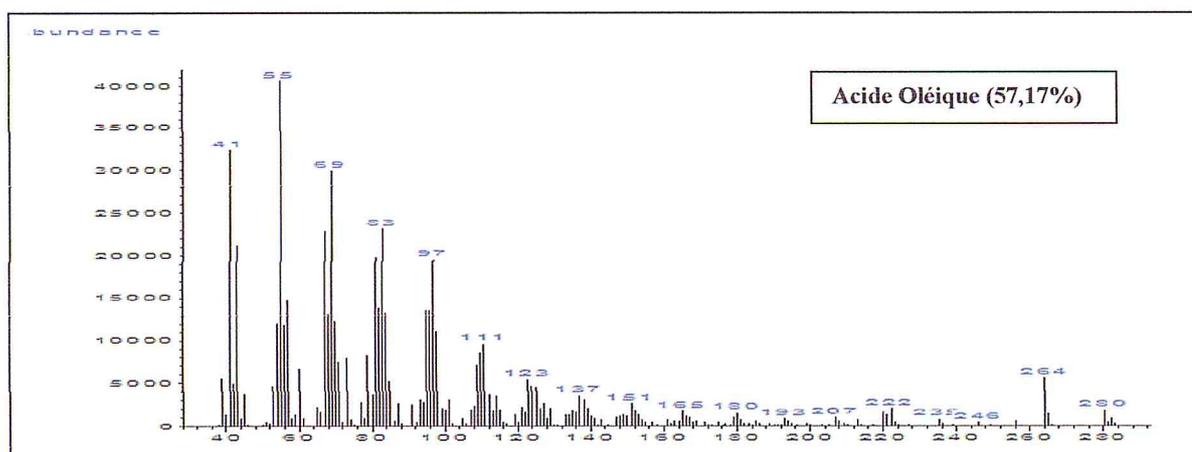


Figure 34 : Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Lentisque authentique



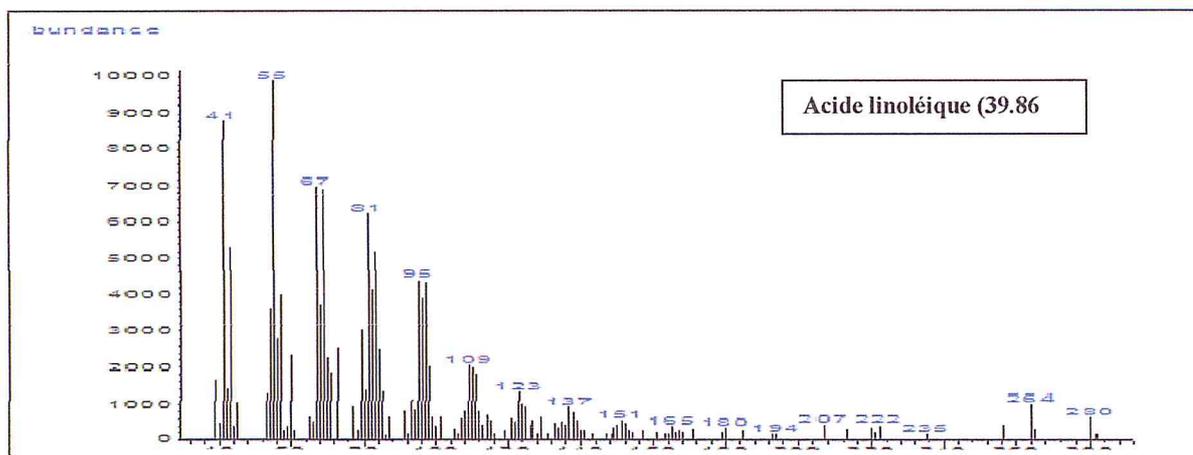


Figure 36 : Spectre de masse du produit majoritaire de l'huile de Lentisque.2 (LT.C.2)

