



HAL
open science

Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie

Robin Deschepper

► **To cite this version:**

Robin Deschepper. Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie. Sciences pharmaceutiques. 2017. dumas-01515314

HAL Id: dumas-01515314

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01515314v1>

Submitted on 27 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE DEVANT LA FACULTE DE
PHARMACIE DE MARSEILLE

LE 26 AVRIL 2017

PAR

ROBIN DESCHEPPER

Né le 19 octobre 1990 à Gisors (27)

EN VUE D'OBTENIR

LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

VARIABILITÉ DE LA COMPOSITION DES HUILES
ESSENTIELLES ET INTÉRÊT DE LA NOTION DE
CHÉMOTYPE EN AROMATHÉRAPIE

JURY :

Président : Professeur Evelyne OLLIVIER

Membres : Docteur Francis HADJI-MINAGLOU
Docteur Albert DARQUE
Docteur Béatrice BAGHDIKIAN

27 Boulevard Jean Moulin – CS 30064 - 13385 MARSEILLE Cedex 05
Tel. : 04 91 83 55 00 – Fax : 04 91 80 26 12

ADMINISTRATION :

<i>Doyen :</i>	Mme Françoise DIGNAT-GEORGE
<i>Vice-Doyens :</i>	M. Jean-Paul BORG, M. Philippe CHARPIOT, M. Pascal RATHELOT
<i>Chargés de Mission :</i>	M. David BERGE-LEFRANC, M. François DEVRED, Mme Caroline DUCROS, Mme Pascale BARBIER
<i>Conseiller du Doyen :</i>	M. Patrice VANELLE
<i>Doyens honoraires :</i>	M. Jacques REYNAUD, M. Pierre TIMON-DAVID, M. Patrice VANELLE
<i>Professeurs émérites :</i>	M. José SAMPOL, M. Jean-Pierre REYNIER
<i>Professeurs honoraires :</i>	M. Guy BALANSARD, M. Jacques BARBE, M. Yves BARRA, Mme Claudette BRIAND, M. Jacques CATALIN, Mme Andrée CREMIEUX, M. Aimé CREVAT, M. Bernard CRISTAU, M. Gérard DUMENIL, M. Alain DURAND, Mme Danielle GARÇON, M. Maurice JALFRE, M. Joseph JOACHIM, M. Maurice LANZA, M. José MALDONADO, M. Patrick REGLI, M. Jean-Claude SARI
<i>Chef des Services Administratifs :</i>	Mme Florence GAUREL
<i>Chef de Cabinet :</i>	Mme Sandrine NOURIAN
<i>Responsable de la Scolarité :</i>	Mme Myriam TORRE

DEPARTEMENT BIO-INGENIERIE PHARMACEUTIQUE

Responsable : Professeur Philippe PICCERELLE

PROFESSEURS

BIOPHYSIQUE	M. Vincent PEYROT M. Hervé KOVACIC
GENIE GENETIQUE ET BIOINGENIERIE	M. Christophe DUBOIS
PHARMACIE GALENIQUE, PHARMACOTECHNIE INDUSTRIELLE, BIOPHARMACIE ET COSMETIQUE	M. Philippe PICCERELLE

MAITRES DE CONFERENCES

BIOPHYSIQUE

M. Robert GILLI
Mme Odile RIMET-GASPARINI
Mme Pascale BARBIER
M. François DEVRED
Mme Manon CARRE
M. Gilles BREUZARD
Mme Alessandra PAGANO

GENIE GENETIQUE ET BIOTECHNOLOGIE

M. Eric SEREE-PACHA
Mme Véronique REY-BOURGAREL

PHARMACIE GALENIQUE, PHARMACOTECHNIE INDUSTRIELLE,
BIOPHARMACIE ET COSMETOLOGIE

M. Pascal PRINDERRE
M. Emmanuel CAUTURE
Mme Véronique ANDRIEU
Mme Marie-Pierre SAVELLI

NUTRITION ET DIETETIQUE

M. Léopold TCHIAKPE

A.H.U.

CULTURE ET THERAPIE CELLULAIRE

M. Jérémy MAGALON

ENSEIGNANTS CONTRACTUELS

ANGLAIS

Mme Caroline MONTET

DEPARTEMENT BIOLOGIE PHARMACEUTIQUE

Responsable : Professeur Philippe CHARPIOT

PROFESSEURS

BIOCHIMIE FONDAMENTALE, MOLECULAIRE ET CLINIQUE

M. Philippe CHARPIOT

BIOLOGIE CELLULAIRE

M. Jean-Paul BORG

HEMATOLOGIE ET IMMUNOLOGIE

Mme Françoise DIGNAT-GEORGE
Mme Laurence CAMOIN
Mme Florence SABATIER-MALATERRE

MICROBIOLOGIE

M. Jean-Marc ROLAIN
M. Philippe COLSON

PARASITOLOGIE ET MYCOLOGIE MEDICALE, HYGIENE ET
ZOOLOGIE

Mme Nadine AZAS-KREDER

MAITRES DE CONFERENCES

BIOCHIMIE FONDAMENTALE, MOLECULAIRE ET CLINIQUE

Mme Dominique JOURDHEUIL-RAHMANI
M. Thierry AUGIER
M. Edouard LAMY
Mme Alexandrine BERTAUD
Mme Claire CERINI
Mme Edwige TELLIER
M. Stéphane POITEVIN

HEMATOLOGIE ET IMMUNOLOGIE

Mme Nathalie BARDIN
Mme Dominique ARNOUX
Mme Aurélie LEROYER
M. Romaric LACROIX

MICROBIOLOGIE

Mme Michèle LAGET
M. Michel DE MEO
Mme Anne DAVIN-REGLI
Mme Véronique ROUX
M. Fadi BITTAR
Mme Isabelle PAGNIER
Mme Sophie EDOUARD

PARASITOLOGIE ET MYCOLOGIE MEDICALE, HYGIENE ET ZOOLOGIE

Mme Carole DI GIORGIO
M. Aurélien DUMETRE
Mme Magali CASANOVA
Mme Anita COHEN

BIOLOGIE CELLULAIRE

Mme Anne-Catherine LOUHMEAU

A.H.U.

HEMATOLOGIE ET IMMUNOLOGIE

Mme Sylvie COINTE

DEPARTEMENT CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Responsable : Professeur Patrice VANELLE

PROFESSEURS

CHIMIE ANALYTIQUE, QUALITOLOGIE ET NUTRITION

M. Henri PORTUGAL
Mme Catherine BADENS

CHIMIE PHYSIQUE – PREVENTION DES RISQUES ET NUISANCES TECHNOLOGIQUES

M. Philippe GALLICE

CHIMIE MINERALE ET STRUCTURALE –
CHIMIE THERAPEUTIQUE

M. Pascal RATHELOT
M. Maxime CROZET

CHIMIE ORGANIQUE PHARMACEUTIQUE

M. Patrice VANELLE
M. Thierry TERME

PHARMACOGNOSIE, ETHNOPHARMACOLOGIE, HOMEOPATHIE

Mme Evelyne OLLIVIER

PROFESSEURS ASSOCIES A TEMPS PARTIEL (P.A.S.T.)GESTION PHARMACEUTIQUE, PHARMACOECONOMIE
ET ETHIQUE PHARMACEUTIQUE OFFICINALE

M. Jean-Pierre CALISSI

MAITRES DE CONFERENCES

BOTANIQUE ET CRYPTOLOGAMIE, BIOLOGIE CELLULAIRE

Mme Anne FAVEL
Mme Joëlle MOULIN-TRAFFORT

CHIMIE ANALYTIQUE, QUALITOLOGIE ET NUTRITION

Mme Elisabeth SCHREIBER-DETURMENY
Mme Catherine DEFOORT
M. Alain NICOLAY
Mme Estelle WOLFF
Mme Elise LOMBARDCHIMIE PHYSIQUE – PREVENTION DES RISQUES ET
NUISANCES TECHNOLOGIQUESM. David BERGE-LEFRANC
M. Pierre REBOUILLON

CHIMIE THERAPEUTIQUE

Mme Catherine DIANA
Mme Sandrine FRANCO-ALIBERT
Mme Caroline DUCROS
M. Marc MONTANACHIMIE ORGANIQUE PHARMACEUTIQUE
HYDROLOGIEM. Armand GELLIS
M. Christophe CURTI
Mme Julie BROGGI
M. Nicolas PRIMAS
M. Cédric SPITZ
M. Sébastien REDON

PHARMACOGNOSIE, ETHNOPHARMACOLOGIE, HOMEOPATHIE

M. Riad ELIAS
Mme Valérie MAHIOU-LEDDER
Mme Sok Siya BUN
Mme Béatrice BAGHDIKIAN**MAITRES DE CONFERENCE ASSOCIES A TEMPS PARTIEL (M.A.S.T.)**

CHIMIE ANALYTIQUE, QUALITOLOGIE ET NUTRITION

Mme Anne-Marie PENET-LOREC

CHIMIE PHYSIQUE – PREVENTION DES RISQUES ET
NUISANCES TECHNOLOGIQUES

M. Thierry ATHUYT

DROIT ET ECONOMIE DE LA PHARMACIE

M. Marc LAMBERT

DROIT ET COMMUNICATION PHARMACEUTIQUES A L'OFFICINE
ET GESTION DE LA PHARMAFAC

M. Philippe BESSON

AHU

CHIMIE ORGANIQUE PHARMACEUTIQUE

Mme Manon ROCHE

ATER

CHIMIE ANALYTIQUE

Mme Camille DESGROUAS

DEPARTEMENT MEDICAMENT ET SECURITE SANITAIRE

Responsable : Professeur Benjamin GUILLET

PROFESSEURS

PHARMACIE CLINIQUE	Mme Diane BRAGUER
PHARMACODYNAMIE	M. Benjamin GUILLET
TOXICOCINETIQUE ET PHARMACOCINETIQUE	M. Athanassios ILIADIS
TOXICOLOGIE GENERALE	M. Bruno LACARELLE
TOXICOLOGIE DE L'ENVIRONNEMENT	Mme Frédérique GRIMALDI

MAITRES DE CONFERENCES

PHARMACODYNAMIE	Mme Suzanne MOUTERDE-MONJANEL
PHYSIOLOGIE	Mme Sylviane LORTET Mme Emmanuelle MANOS-SAMPOL
TOXICOCINETIQUE ET PHARMACOCINETIQUE	M. Hot BUN M. Joseph CICCOLINI Mme Raphaëlle FANCIULLINO
TOXICOLOGIE GENERALE ET PHARMACIE CLINIQUE	M. Pierre-Henri VILLARD M. Stéphane HONORÉ Mme Caroline SOLAS-CHESNEAU Mme Marie-Anne ESTEVE

A.H.U.

PHARMACODYNAMIE	M. Philippe GARRIGUE
-----------------	----------------------

ATER

PHARMACODYNAMIE	M. Guillaume HACHE Mme Ahlel BOUHLEL
-----------------	---

CHARGES D'ENSEIGNEMENT A LA FACULTE

Mme Nathalie AUSIAS, Pharmacien-Praticien hospitalier
M. Pierre BERTAULT-PERES, Pharmacien-Praticien hospitalier
Mme Martine BUES-CHARBIT, Pharmacien-Praticien hospitalier
M. Gérard CARLES, Pharmacien-Praticien hospitalier
Mme Nicole FRANCOIS, Pharmacien-Praticien hospitalier
Mme Sophie GENSOLLEN, Pharmacien-Praticien hospitalier
Mme Christine PENOT-RAGON, Pharmacien-Praticien hospitalier
M. Stéphane PICHON, Pharmacien titulaire
M. Alain RAGON, Pharmacien-Praticien hospitalier
M. Badr Eddine TEHHANI, Pharmacien – Praticien hospitalier

Mise à jour le 1^{er} décembre 2015

Remerciements

À Madame Evelyne Ollivier,

Qui m'a fait l'honneur d'accepter la direction de cette thèse et la présidence du jury.

Pour la qualité de votre écoute et de vos conseils, votre soutien dans la réalisation de cette thèse, merci.

À Monsieur Francis Hadji Minaglou,

Soyez assuré de toute ma gratitude et de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt porté à ce travail, pour tout ce que vous m'avez appris au cours de mes années de formation.

À Monsieur Albert Darque,

Pour son aide précieuse, ses suggestions, sa disponibilité ainsi que pour le temps consacré à m'accompagner dans ce travail.

Sincères remerciements.

À Madame Béatrice Baghdikian,

Que je remercie d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Soyez assurée ma vive gratitude.

À ma famille,

Mes parents, pour leur soutien infaillible tout au long de ces années, avec toute ma reconnaissance et mon amour.

Mes sœurs et mon frère, Anne, Emmanuelle et Emilien.

Leurs pièces rapportées, Lucie et Julien et la tribu des neveux et nièces : Ninon, Clara, Aurélia et Marceau.

Pierre-Nicolas, pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Pour tout...

Yolande et Michel, pour leur soutien et leur gentillesse. À Guillaume, aussi loquace soit-il.

À Didier Le Bail, pour m'avoir fait partager son savoir, son expérience et m'avoir inculqué toute la rigueur du métier, pour m'avoir conforté dans mon souhait de devenir pharmacien. À toutes les personnes qui m'ont formé à la pharmacie des 4 chemins, merci. Un grand merci à Sylvie, pour sa gentillesse, sa patience, son savoir et son sourire de tous les jours.

À Madame Moroni et Monsieur Duret. Brigitte, pour ses encouragements bienveillants. À toute l'équipe de la Pharmacie des ferrages qui m'a soutenu dans ce travail.

À Madame Sylvaine Litou, ainsi qu'à toute l'équipe (la famille !) de la Pharmacie du grand jardin, pour m'avoir accordé votre confiance et votre accompagnement dans mes premiers pas au comptoir.

À mes amis,

Aurélie, confidente et inspiratrice dans mon métier. Source d'enthousiasme et de grand n'importe quoi le reste du temps.

Captain speaking, Nadir. Le plus nawak de tous.

Claire et Jess, Sophie, Sofia, Samantha, Laetitia, Laurie, Samuel, Alexia, Laurence, Didier, Thomas pour leur amitié, et pour avoir rendu ces années tellement inoubliables. Merci également à Christophe, Cyril, Marion, et Floriane.

Camille, en face de moi ou même au bout du monde, tu me vendras toujours autant de rêve !

Gaëlle, Estelle, Caroline, Laura, Vincent, Hadrien, pour votre amitié depuis tout ce temps, héritage de nos années lycée.

À tous, Merci !

*L'Université n'entend donner aucune approbation, ni improbation
aux opinions émises dans les thèses. Ces opinions doivent être
considérées comme propres à leurs auteurs.*

TABLE DES MATIERES

TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	5
TABLE DES TABLEAUX.....	7
INTRODUCTION	8
LES HUILES ESSENTIELLES.....	10
1. Généralités.....	10
1.1. Définitions	10
1.1.1. Huile essentielle	10
1.1.2. Aromathérapie	11
1.1.3. Chémotype ou chimiotype	11
1.2. Propriétés physiques	12
2. Utilisations des huiles essentielles.....	14
2.1. En Pharmacie	14
2.2. Dans l'industrie alimentaire.....	17
2.3. En agriculture.....	19
2.4. En cosmétologie et parfumerie	19
2.5. Dans l'industrie.....	23
3. Obtention des huiles essentielles.....	23
3.1. Origine et rôle des huiles essentielles	23
3.2. Techniques d'extraction.....	28
3.2.1. Hydrodistillation.....	29
3.2.2. Entraînement à la vapeur	31
3.2.3. Vapo-hydrodistillation	32
3.2.4. Distillation sèche	34
3.2.5. Expression à froid.....	34
3.2.6. Enfleurage et extraction par les graisses chaudes	35
3.2.7. Extraction par les solvants.....	36
3.2.8. Extraction par le CO ₂ supercritique	37

3.2.9. Extractions assistées par les micro-ondes	39
3.3. Transformations chimiques au cours de l'extraction.....	40
3.4. Critères de qualité d'une huile essentielle	43
3.4.1. Relatifs à la matière première végétale	43
3.4.2. Relatifs à l'huile essentielle.....	48
3.4.3. Selon la Pharmacopée Européenne	50
3.4.4. Critères de qualité « économique »	51
4. Composition chimique.....	52
4.1. Matériel et méthodes d'étude.....	53
4.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	53
4.1.2. Chromatographie sur couche mince (CCM)	55
4.2. Pharmacognosie	56
4.2.1. Composés terpéniques.....	57
4.2.1.1. Le motif isoprénique	58
4.2.1.2. Condensation des motifs isopréniques.....	61
4.2.1.3. Hémiterpènes	63
4.2.1.4. Monoterpènes.....	63
4.2.1.5. Sesquiterpènes	65
4.2.1.6. Diterpènes	66
4.2.1.7. Sesterpènes.....	67
4.2.1.8. Triterpènes et tétraterpènes	68
4.2.2. Composés phénylpropaniques.....	69
4.2.3. Autres composés présents dans les huiles essentielles.....	71
4.3. Variabilité de la composition.....	72
4.3.1. Espèce et variété.....	73
4.3.2. Chémotype	73
4.3.3. Partie de la plante utilisée.....	74
4.3.4. Période de récolte et cycle végétatif.....	75
4.3.5. Facteurs environnementaux.....	78
4.3.6. Traitements post-récolte et conservation.....	83
4.3.7. Normalisation des Huiles essentielles	86

4.4. Propriétés des différents composés.....	88
4.4.1. Terpènes	88
4.4.1.1. Carbures monoterpéniques.....	88
4.4.1.2. Carbures sesquiterpéniques.....	89
4.4.1.3. Carbures terpéniques lourds (C ₂₀ à C ₄₀)	90
4.4.2. Alcools et phénols	90
4.4.2.1. Phénols.....	90
4.4.2.2. Monoterpénols	91
4.4.2.3. Sesquiterpénols	92
4.4.2.4. Diterpénols.....	93
4.4.3. Aldéhydes.....	93
4.4.3.1. Aldéhydes terpéniques	93
4.4.3.2. Aldéhydes aromatiques	94
4.4.4. Acides.....	95
4.4.5. Esters	95
4.4.6. Éthers.....	98
4.4.6.1. Phénols méthyl-éthers.....	98
4.4.6.2. Éthers-oxydes.....	99
4.4.7. Cétones	100
4.4.8. Oxydes terpéniques	101
4.4.9. Lactones	101
4.4.10. Coumarines.....	102
4.4.11. Phtalides	103
4.4.12. Composés azotés et soufrés.....	103
CHEMOTYPE ET AROMATHERAPIE.....	105
1. L'aromathérapie	105
1.1. Généralités	105
1.2. Voie d'administration des huiles essentielles:.....	106
1.3. Propriétés reconnues des huiles essentielles.....	109
1.4. Toxicité des huiles essentielles	111

2. Influence du chémotype.....	112
2.1. Dans le choix des matières premières.....	112
2.2. Dans le choix en thérapeutique.....	116
2.2.1. Exemple du Romarin.....	117
2.2.2. Exemple du Myrte.....	119
2.2.3. Exemple du Thym.....	122
2.3. Le consommateur face au chémotype.....	130
CONCLUSION	137
ANNEXE 1 : EXEMPLE D’HUILES ESSENTIELLES PRÉSENTANT UN RISQUE DE CONFUSION ENTRE LEURS DENOMINATIONS COMMUNES	139
ANNEXE 2 : EXEMPLE D’HUILES ESSENTIELLES PRÉSENTANT UN RISQUE DE CONFUSION PAR L’EXISTENCE DE PLUSIEURS CHÉMOTYPES.....	144
INDEX DES PLANTES.....	146
BIBLIOGRAPHIE	149

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Exemples d'huiles essentielles issues de différentes parties de plantes.	25
Figure 2 : Cellule sécrétrice d'huile essentielle dans un rhizome de gingembre (<i>Zingiber officinale</i> Roscoe) au microscope électronique à balayage (image colorisée, x813) [25]	26
Figure 3 : Poils sécréteurs présents sur la face inférieure d'une feuille de tomate (<i>Solanum lycopersicum</i> L.) au microscope électronique à balayage (x504) [26].....	26
Figure 4 : Poches schizogènes d'une feuille d'eucalyptus citronné vues en microscopie électronique à balayage (image colorisée, x204) [25].....	27
Figure 5 : Différents extraits aromatiques obtenus à partir de matières végétales.....	28
Figure 6 : Schéma d'un alambic	29
Figure 7: Schéma d'une installation d'entraînement à la vapeur	31
Figure 8 : Schéma d'une installation de vapo-hydrodistillation	32
Figure 9: Schéma d'une installation de distillation sèche (d'après [26]).....	34
Figure 10 : Schéma simplifié d'un extracteur au CO ₂ supercritique.....	38
Figure 11 : Principales transformations du sabinène lors de la distillation.....	42
Figure 12: <i>Mentha x piperita</i> L. : plante fraîche (a), feuilles séchées (b), chromatogramme sur couche mince (c), poil tecteur au microscope optique (d).	45
Figure 13 : Photographie d'un bigaradier portant des fleurs et des fruits en Crète [50].....	47
Figure 14 : Exemple de labels indiquant la qualité des huiles essentielles: Agriculture Biologique (a), Ecocert (b), HECT (c), HEBBD (d).....	52
Figure 15 : Illustration d'un chromatogramme d'huile essentielle de <i>Ocimum basilicum var purpurascens</i> L. , obtenu par CPG couplée à un détecteur à ionisation de flamme [52].	54
Figure 16 : Illustration d'une HPTLC : Comparaison d'extraits de millepertuis (<i>Hypericum perforatum</i> L.) issus de différentes régions d'Italie (1 à 8) à différents témoins: 9-hypericine, 10-hyperoside, 11-rutine, 12-quercetine, 13-isoquercetine, 14-acide chlorogénique, 15-lutéoline, 16-apigénine [53].	56
Figure 17 : voies de synthèse des principaux composés organiques volatiles.	57
Figure 18 : Représentation de l'IPP et du DMAPP	58
Figure 19 : Formation du motif isoprénique par la voie du mévalonate (d'après [56]).....	59
Figure 20 : Formation du motif isoprénique par la voie du désoxyxylulose phosphate (d'après [56]).....	60

Figure 21 : Schéma simplifié des voies de synthèse de l'IPP et du DMAPP	61
Figure 22 : Voies de synthèse et condensation des motifs isopréniques (d'après [53]).....	62
Figure 23 : Diversité des monoterpènes	65
Figure 24: Diversité des sesquiterpènes	66
Figure 25: Exemple de structures tri- et tétraterpéniques et leurs dérivés	69
Figure 26 : Synthèse des dérivés phénylpropaniques (d'après [24]).....	70
Figure 27 : Planche représentant les transformations morphologiques liées au parasitisme chez la menthe poivrée (<i>Mentha x piperita</i> L.) [72].....	82
Figure 28 : Photographie de Romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.) dans le massif des Calanques à Marseille (Bouches-du-Rhône) [98].	117
Figure 29 : Photographie de myrte à Piana (Corse-du-Sud) [100].....	120
Figure 30 : Photographie d'une plante de thym en période de floraison à Cucuron (Vaucluse). [103]	122

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1: Liste des huiles essentielles dont la délivrance au public est réservée aux pharmaciens. [6][9][10].....	16
Tableau 2 : Exemple d’huiles essentielles pouvant être utilisées dans les produits cosmétiques [4]	22
Tableau 3 : Intérêts et inconvénients des différents procédés de distillation (d’après [24])....	33
Tableau 4 : Composition chimique de l'huile essentielle de Myrte d'après la pharmacopée française [97].....	121
Tableau 5 : Composition chimique de l'huile essentielle de thym selon la pharmacopée européenne [111].....	127
Tableau 6: Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles de basilic (<i>Ocimum basilicum</i> L.) vendues par différents laboratoires.	131
Tableau 7 : Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles de Genévrier commun (<i>Juniperus communis</i> L.) vendues par différents laboratoires	132
Tableau 8 : Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles de Thym à linalol (<i>Thymus sp</i> ct linalol) vendues par différents laboratoires.....	133
Tableau 9 : Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles d’orange douce (<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck) vendues par différents laboratoires	134

INTRODUCTION

Depuis toujours, les huiles essentielles, et plus généralement les plantes aromatiques, ont été utilisées quotidiennement par l'Homme pour se parfumer, cuisiner et se soigner. L'histoire de l'aromathérapie a connu quatre périodes principales. Dans les temps les plus anciens, les plantes aromatiques étaient utilisées entières, généralement en infusion ou décoction. Dans une seconde époque, elles ont été brûlées ou mises à macérer dans des huiles végétales. L'activité est alors attribuée aux substances odorantes. La période qui a suivi est celle de l'extraction de cette substance odorante et de la création de la distillation. La notion d'huile essentielle fait alors son apparition. La quatrième et actuelle période correspond au développement des connaissances sur les huiles essentielles par tous les moyens modernes, que cela concerne leurs propriétés physiques, chimiques ou physiologiques.

L'aromathérapie moderne commence au début du XX^{ème} siècle avec l'établissement de preuves sur le pouvoir antiseptique des huiles essentielles. Le premier à se consacrer à l'étude de leurs propriétés est Gattefossé, parfumeur et ingénieur chimiste de formation. Alors qu'il se brûle dans une explosion de son laboratoire, il plonge par réflexe sa main dans l'huile essentielle de lavande. Le soulagement immédiat et la guérison rapide qui suivra attirent son intérêt. Il décide alors d'étudier les huiles essentielles et leurs propriétés. Un regain d'intérêt pour les huiles essentielles se manifeste à partir des années 1960-1970 avec la publication de plusieurs ouvrages de références. Un nombre croissant d'études scientifiques s'intéresse au sujet, permettant à la fois d'accroître nos connaissances sur la composition chimique des huiles essentielles mais également sur leurs applications possibles, notamment sur le plan médical.

L'engouement actuel pour les huiles essentielles n'est pas que scientifique. Il s'inscrit également dans la volonté du public d'un retour vers le « naturel », réputé à tort sans risque, mêlée de défiance à l'égard du chimique. Les affaires, telles que celle du Médiateur® (Benfluorex, retiré du marché en Novembre 2009), ont renforcé ce mouvement. Les huiles essentielles gagnent donc du terrain dans de nombreux domaines : cosmétiques, agro-alimentaire, bien-être et bien sûr santé. Elles peuvent se trouver dans n'importe quel réseau de distribution : pharmacie, marché, magasins bio, grande distribution... Pourtant, si elles

sont un atout pour soigner de nombreux maux, les huiles essentielles sont loin d'être sans danger. Pour se faire dans de bonnes conditions, leur usage passe par la maîtrise de leurs propriétés et de leurs dangers. Ceci nécessite de savoir « lire » dans leur composition chimique. L'activité et la composition d'une huile essentielle ne sont pas liées de manière linéaire, mais un changement important du profil chimique d'une huile essentielle permet d'anticiper les variations de son activité.

La composition de l'huile essentielle issue de deux plantes d'une même espèce botanique n'est pas constante. Sous l'influence de facteurs extérieurs, elle peut même présenter des spécificités biochimiques très différentes, on parle alors de chémotype.

Cette thèse a pour but de montrer le lien entre composition chimique et activité des huiles essentielles et d'étudier les conséquences de la variabilité de la composition chimique liée à la notion de chémotype en termes d'usage thérapeutique des huiles essentielles.

Dans une première partie, nous étudierons l'origine des huiles essentielles, leurs voies de biosynthèse ainsi que les facteurs pouvant influencer sur leur composition chimique. La seconde partie traitera de l'importance grandissante de la notion de chémotype en aromathérapie.

LES HUILES ESSENTIELLES

1. GENERALITES

1.1. Définitions

1.1.1. Huile essentielle

Définie par la Pharmacopée européenne, une huile essentielle est un « produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie :

- Soit par entraînement à la vapeur,
- Soit par distillation sèche
- Soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage.

L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition. » [1]

Selon la monographie de la Pharmacopée européenne, la matière première végétale peut être fraîche, flétrie, sèche, entière, contusée ou pulvérisée, à l'exception des fruits du genre *Citrus* qui sont toujours traités à l'état frais. Dans le cas du genre *Citrus*, dont les fruits sont traités par expression à froid, l'AFNOR (Association Française de Normalisation) ne parle pas d'huile essentielle mais d'essence.

Toujours selon la Pharmacopée européenne, les huiles essentielles sont parfois modifiées et pourront être déterpénées, désesquiterpénées, rectifiées ou encore privées de « x » :

- « Une huile essentielle déterpénée est une huile essentielle privée, partiellement ou totalement, des hydrocarbures monoterpéniques.
- Une huile essentielle déterpénée et désesquiterpénée est une huile essentielle privée, partiellement ou totalement, des hydrocarbures mono- et sesquiterpéniques.
- Une huile essentielle rectifiée est une huile essentielle qui a subi une distillation fractionnée dans le but de supprimer certains constituants ou d'en modifier la teneur.

- Une huile essentielle privée de « x » est une huile essentielle qui a subi une séparation partielle ou complète d'un ou plusieurs constituants. »

Une huile essentielle est donc, selon la pharmacopée européenne, le produit de la distillation de l'essence végétale (sécrétion naturelle synthétisée par les plantes aromatiques et excrétée dans des organes spécifiques). L'art de la distillation consiste à la récolter sans l'altérer. Cependant, au cours de l'extraction, un certain nombre de ses constituants va subir des transformations (réarrangement moléculaire, hydrolyse, etc...). De ce fait, il convient de bien différencier l'essence que l'on extrait et l'huile essentielle que l'on obtient.

1.1.2. Aromathérapie

L'aromathérapie est l'utilisation des huiles essentielles à des fins thérapeutiques, préventives ou curatives. Celles-ci sont utilisées soit par voie interne ou cutanée, soit par inhalation.

1.1.3. Chémotype ou chimiotype

La notion de chémotype (chimiotype ou encore race chimique) est une notion clé en aromathérapie. Terme utilisé pour la première fois en 1968 par le Dr R. Santesson et son fils, le chémotype est alors défini comme un « groupe chimiquement défini au sein d'une population d'individus morphologiquement indiscernables » [2].

Le concept de chémotype permet de distinguer deux ou plusieurs huiles essentielles de composition chimique différente produites à partir de plantes de la même espèce, définie par sa dénomination scientifique et non à partir de sa dénomination commune. Ainsi, la différence entre le thym à thymol et le thym à linalol (tous deux issus de *Thymus vulgaris* L.) n'est pas la même que celle entre la lavande fine et la lavande aspic (*Lavandula angustifolia* Mill. et *Lavandula latifolia* Medik.).

Cela signifie que des individus de la même espèce botanique, ayant donc le même génome et le même phénotype, peuvent présenter des différences significatives au niveau de leur composition chimique. Celle-ci est en effet sous l'influence de nombreux facteurs autres que

la détermination génétique, comme la qualité du sol, le climat, l'altitude, l'hygrométrie, etc. Nous montrerons plus tard que les huiles essentielles sont particulièrement sujettes à ce phénomène.

1.2. Propriétés physiques

Les essences et les huiles essentielles ont des propriétés physiques communes, qui peuvent cependant varier en fonction de leur composition chimique [3].

À température ambiante, les huiles essentielles sont **liquides**. Il existe cependant des exceptions. Par exemple, l'huile essentielle est visqueuse chez la myrrhe (*Commiphora myrrha* (T. Nees) Engl.), pâteuse pour le bois de gaïac (*Bulnesia sarmienti* Lorentz ex. Griseb.), solide pour le cèdre de Virginie (*Juniperus virginiana* L.) ou parfois la rose (*Rosa x damascena* Mill.) ou encore un mélange solide-liquide lorsqu'elle est extraite de la badiane (*Illicium verum* Hook. F.) [4].

Les huiles essentielles sont **volatiles**. C'est ce qui les rend entraînaibles à la vapeur et particulièrement odorantes. Ce caractère les différencie aussi des huiles végétales grasses ou « fixes ». Si ces dernières laissent des taches indélébiles, la trace laissée par une huile essentielle tendra à disparaître plus ou moins rapidement. La volatilité étant très liée à la composition chimique, les monoterpènes sont par exemple beaucoup plus volatiles que les sesquiterpènes [5].

Les essences sont **lipophiles** et donc très peu solubles dans l'eau en général. Certains composants le sont cependant, comme par exemple la verbénone du romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) ou le lavandulol que l'on retrouve dans l'huile essentielle de lavande vraie (*Lavandula angustifolia* Mill.). Certains composants sont même très hydrosolubles et vont favoriser l'apparition d'émulsion dans le produit de distillation lors de l'extraction. C'est, entre autre, le cas de l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan (*Cinnamomum verum* J.Presl).

Leur solubilité est totale dans les huiles grasses qui représentent leurs meilleurs solvants, elle est très grande dans les alcools à titres élevés et dans les solvants organiques [3].

La **couleur** des huiles essentielles est très variable. Cela comprend l'ultra-violet (UV) du zeste de mandarine (*Citrus reticulata* Blanco), le bleu (lié à la présence de chamazulène) des sommités de tanaïsie annuelle (*Tanacetum annuum* L.), le vert émeraude (azulène) de l'inule odorante ou de l'immortelle d'Italie (*Helichrysum italicum* (Roth) G.Don), le vert franc du nard de l'Himalaya (*Nardostachys jatamansi* (D.Don) DC.) ou encore le vert pâle du zeste de bergamote (*Citrus bergamia* Risso & Poitet). On retrouve également le rouge de certaines sarriettes (*Satureja* sp.) ou le jaune pâle de la sauge sclarée (*Salvia sclarea* L.).

La plupart des huiles essentielles ont une couleur jaune presque imperceptible. Elles foncent au court de leur vieillissement (oxydation). Dans certains cas extrêmes, les huiles essentielles vieilles et oxydées présentent un risque toxique important [5] [6].

La **densité** ou densité relative d'une huile essentielle est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'eau distillée, à 20°C. Cette grandeur sans dimension est mesurée selon la norme NF T 75-111 à l'aide d'un pycnomètre. La densité des huiles essentielles est très souvent inférieure à 1 (densité de l'eau) et varie en fonction de leur composition chimique. La valeur de 0,92 peut être considérée comme une moyenne. Elle en est parfois très proche comme celle du zeste de mandarinier (*Citrus reticulata* Blanco: 0,9929), de santal blanc (*Santalum album* L.: 0,9741), ou d'écorce de cannellier (*Cinnamomum verum* J.Presl. : 1,0027). Quelques huiles essentielles ont même une densité très supérieure à l'eau, par exemple celle de gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens* L.: 1,1807) ou d'oignon (*Allium cepa* L.: 1,54 à 1,58) [3] [4].

L'**indice de réfraction** reflète le changement de direction subi par un rayon lumineux passant d'un milieu optique à un autre (par exemple de l'air à l'huile essentielle), à 20°C. Il s'agit d'une grandeur sans unité, qui se mesure avec un réfractomètre d'après la norme NF T 75-112. Dans le cas des huiles essentielles, l'indice de réfraction est généralement élevé. On peut donner comme exemple l'huile essentielle d'écorce de cannellier (*Cinnamomum verum* J.Presl.) dont l'indice de réfraction est compris entre 1,573 et 1,591 [3] [4].

Le **pouvoir rotatoire**, caractéristique des molécules chirales, exprime la capacité qu'elles ont à dévier la lumière polarisée. Il s'agit de l'angle, exprimé en milliradians ou degrés d'angle, selon lequel tourne le plan de polarisation d'une radiation lumineuse lorsqu'elle traverse une solution contenant des molécules chirales. La mesure, réalisée avec un polarimètre, se fait selon la norme NF T 75-113. Pour les valeurs positives, la substance étudiée sera dite

dextrogyre et lévogyre pour les valeurs négatives. Les huiles essentielles sont actives sur la lumière polarisée de manière très variable en fonction de la nature et de la concentration des différentes molécules chirales qu'elles contiennent. On mesure ainsi des valeurs de $+105^\circ$ chez l'oranger (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) et de $-17,75^\circ$ chez la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) [4] [6].

2. UTILISATIONS DES HUILES ESSENTIELLES

Autrefois réservées à la parfumerie et à la médecine, les huiles essentielles sont aujourd'hui omniprésentes dans notre quotidien : dans des produits cosmétiques, dans des produits d'hygiène ou dans des parfums d'ambiance, dans des huiles aromatiques destinées aux massages bien-être, ou encore commercialisées sous forme de complexes visant à purifier notre air pollué. Elles trouvent également un intérêt grandissant auprès de l'industrie et de l'agroalimentaire.

On estime à environ 3000 le nombre d'huiles essentielles connues et autour de 300 celles ayant un intérêt commercial, principalement pour l'industrie du parfum et des arômes [7]. Elles présentent de multiples propriétés exploitables qui leur permettent de trouver des applications dans des domaines très variés. C'est par exemple le cas de l'huile essentielle de menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) qui est utilisée comme agent de saveur par l'industrie cosmétique dans les dentifrices, mais aussi par l'agroalimentaire dans les liqueurs, chewing-gum, glaces et chocolats. En aromathérapie ce sont ses propriétés antalgiques, anesthésiques, toniques et stimulantes du système nerveux central ainsi que ses propriétés digestives qui sont recherchées. Quant à l'huile essentielle de basilic (*Ocimum basilicum* L.), elle est utilisée par l'industrie du parfum, dans l'agroalimentaire comme arôme pour sauces et condiments, et en médecine comme antispasmodique et régulateur du système nerveux [8].

2.1. En Pharmacie

Depuis des milliers d'années, l'Homme utilise les huiles essentielles et plus généralement les plantes aromatiques pour se soigner. Aujourd'hui, les médecines dites naturelles rencontrent un succès grandissant auprès du public [8].

Il est important de bien différencier l'usage traditionnel des huiles essentielles, où elles sont utilisées telles quelles à des fins thérapeutiques ; des applications qu'en fait l'industrie pharmaceutique.

L'aromathérapie gagne du terrain à mesure que l'intérêt de l'utilisation des huiles essentielles est reconnu. La plupart des huiles essentielles sont aujourd'hui en vente libre, y compris en dehors de tout contrôle médical, certaines voient tout de même leur délivrance au public réservée aux pharmaciens (décret N° 2007-1221 du 3 août 2007 relatif au monopole pharmaceutique, article D.4211-13 du Code de la Santé Publique). Le tableau 1 rassemble ces huiles essentielles :

Famille	Nom commun	Nom latin	Conditions particulières	Justification de la restriction
Amaranthaceae	Chénopode vermifuge	<i>Chenopodium ambrosioides</i> L. <i>C. anthelminticum</i> L.	Liste II des substances vénéneuses	Présence d'ascaridole (peroxyde monoterpénique toxique)
Apiaceae	Fenouil	<i>Foeniculum vulgare</i> L.	Délivrance sur ordonnance et inscription à l'ordonnancier	Peut servir à la fabrication de boissons alcooliques
	Anis étoilé ou Badiane	<i>Illicium verum</i> Hook. F.	Délivrance sur ordonnance et inscription à l'ordonnancier	
	Anis vert	<i>Pimpinella anisum</i> L.	Délivrance sur ordonnance et inscription à l'ordonnancier	
Astéraceae	Grande absinthe	<i>Artemisia absinthium</i> L.	Aucune	Présence de thuyone (cétone monoterpénique hautement convulsivante et hallucinogène)
	Petite absinthe	<i>Artemisia pontica</i> L.	Aucune	
	Armoise commune	<i>Artemisia vulgaris</i> L.	Aucune	
	Armoise blanche	<i>Artemisia herba alba</i> Asso	Aucune	
	Armoise arborescente	<i>Artemisia arborescens</i> L.	Aucune	
	Tanaisie	<i>Tanacetum vulgare</i> L.	Aucune	
Brassicaceae	Moutarde jonciforme	<i>Brassica juncea</i> (L.) Czernj. et Cosson	Liste II des substances vénéneuses	Contient de l'allylthiocyanate (toxique, notamment sur le plan neurologique)

Cupressaceae	Thuya du Canada ou Cèdre blanc	<i>Thuya occidentalis</i> L.	Aucune	Présence de thuyone (cétone monoterpénique hautement convulsivante et hallucinogène)
	Cèdre de Corée dit « cèdre feuille »	<i>Thuya koraenensis</i> Nakai	Aucune	
	Thuya	<i>Thuya plicata</i> Donn ex D. Don.	Aucune	
	Sabine	<i>Juniperus sabina</i> L.	Liste I des substances vénéneuses	Neurotoxique, présence de thuyone (cétone monoterpénique hautement convulsivante et hallucinogène), de sabinol (alcool terpénique neurotonique) et du pyrogallol (bloque le système digestif des animaux, mortel)
Lamiaceae	Hysope	<i>Hyssopus officinalis</i> L.	Délivrance sur ordonnance et inscription à l'ordonnancier	Peut servir à la fabrication de boissons alcooliques
	Sauge officinale	<i>Salvia officinalis</i> L.	Aucune	Présence de thuyone (cétone monoterpénique hautement convulsivante et hallucinogène)
Lauraceae	Sassafras	<i>Sassafras albidum</i> (Nutt.) Nees	Aucune	Présence de safrol (toxique et cancérigène)
Rutaceae	Rue	<i>Ruta graveolens</i> L.	Liste I des substances vénéneuses	Présence de méthyl heptyl cétone (hautement neurotoxique et abortif)

Tableau 1: Liste des huiles essentielles dont la délivrance au public est réservée aux pharmaciens. [6][9][10]

L'utilisation des huiles essentielles doit se faire avec la plus grande prudence en raison du risque important de mésusage et d'intoxication. Ce point sera développé dans un prochain chapitre.

L'aromathérapie reste une utilisation très minoritaire des huiles essentielles puisqu'elle ne représente que 2% de leur marché mondial [7].

L'industrie pharmaceutique emploie également les huiles essentielles sous un nombre grandissant de formes (complexes à vaporiser, pastilles, gélules, dentifrices, etc...). Ces préparations contenant des huiles essentielles répondent à la réglementation des médicaments à base de plante. De plus en plus, ces produits sont enregistrés sous le statut de complément alimentaire, réglementairement moins contraignant.

Mais les huiles essentielles peuvent également être de simples excipients dans d'autres médicaments et servir par exemple d'arôme pour masquer le goût d'un principe actif [5], comme agent de pénétration percutanée [11] ou encore comme source de précurseur d'hémisynthèse. C'est le cas des citrals qui servent à la production de la vitamine A [3].

Notons également que la médecine vétérinaire semble également s'intéresser de près aux huiles essentielles. Une nouvelle fois ce sont leurs propriétés antifongiques et antibactériennes qui sont exploitées, notamment depuis que l'utilisation des antibiotiques a été limitée dans les élevages par l'union européenne en 2006. Ainsi on utilise aujourd'hui les huiles essentielles comme répulsifs ou insecticides, comme conservateur, dans l'alimentation animale ou tout simplement pour soigner les animaux de différentes affections [7] [12].

2.2. Dans l'industrie alimentaire

Les premières utilisations des plantes aromatiques par l'homme se sont faites pour enrichir la cuisine. Les Egyptiens diffusaient des odeurs par le chauffage de mélanges contenant des huiles essentielles dans le but d'augmenter l'appétit des personnes malades [12].

Les huiles essentielles sont finalement devenues des arômes naturels et des rehausseurs de goût dans de nombreux domaines de l'agroalimentaire : liqueurs, boissons, confiseries, plats cuisinés [8]... S'il n'existe pas réellement de règle, on peut dire que les huiles essentielles plébiscitées pour des préparations salées sont issues d'épices et d'arômes alors que les huiles essentielles d'agrumes seront préférées pour des parfums plus sucrés [4].

La consommation d'huiles essentielles dans l'agroalimentaire suit la croissance de la consommation de produits préparés, ceci en réponse à une demande croissante de produits naturels de la part des consommateurs et à la mauvaise publicité faite aux conservateurs de synthèse. Le domaine le plus grand consommateur d'huiles essentielles est celui des boissons gazeuses. Celle qui est la plus utilisée dans le monde pour l'agroalimentaire est celle d'orange douce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) [8].

Les huiles essentielles ont un parfum très prononcé, ce qui en fait des arômes naturels de choix. Un risque théorique existe de par les substances potentiellement toxiques que contiennent certaines d'entre elles, mais les très faibles quantités utilisées rendent le danger peu probable [4].

Depuis deux décennies environ, on voit se multiplier les études sur de nouvelles applications que pourraient trouver les huiles essentielles dans l'agroalimentaire.

Certaines trouvent leur place comme antioxydant en lieu et place des conservateurs chimiques potentiellement toxiques mais surtout de plus en plus impopulaires. Un certain nombre d'herbes aromatiques, notamment de la famille des Lamiaceae, a montré leur efficacité pour la conservation de la viande ou de certains plats cuisinés [4].

Leur activité antimicrobienne bien reconnue est également exploitée pour augmenter la durée de conservation des aliments. On sait par exemple que les huiles essentielles de cannelle, de coriandre, de thym ou encore d'origan ont une réelle efficacité dans la conservation de la viande alors que la menthe sera plus efficace dans le contrôle des contaminations dans les yaourts [4].

La double casquette des huiles essentielles (arômes et antimicrobiens) peut être à la fois un atout mais également un obstacle à leur utilisation si on ne souhaite pas modifier les propriétés organoleptiques des aliments [4].

Enfin, les contaminations fongiques peuvent rendre impropres à la consommation des denrées alimentaires par la production de mycotoxines, ou tout simplement les détruire. Certaines huiles essentielles sont des agents antifongiques à large spectre qui pourraient être exploitées pour la conservation des aliments. Cela a par exemple été démontré pour l'huile essentielle de thym (*Thymus vulgaris* L.) qui présente une meilleure activité antifongique que la plupart des agents chimiques actuellement utilisés (benzimidazole, diphénylamine, acétate phénylmercurique, zinc diméthylthiocarbamate, carbendazime, Sulphur 80% WP), pour une toxicité et un coût potentiellement moindres [13].

2.3. En agriculture

L'utilisation des huiles essentielles dans le domaine de l'agriculture est encore débutante mais est appelée à se développer. En effet, le contexte réglementaire actuel incite fortement à développer des produits phytosanitaires d'origine naturelle comme alternative aux moyens de lutte chimique. Les huiles essentielles sont actuellement testées sur différentes cibles : les insectes, les champignons, les bactéries, les adventices et également pour la conservation des semences.

Des produits à base d'huiles essentielles sont déjà commercialisés dans certains pays d'Europe. L'huile essentielle de clou de girofle (*Syzygium aromaticum* L.) est par exemple proposée pour lutter contre des maladies de conservation des pommes et des poires. La menthe verte (*Mentha spicata* L.) est utilisée pour inhiber la germination des pommes de terre. L'orange douce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) est proposée contre de nombreuses maladies et insectes (mildiou, oïdium, rouille blanche, cicadelles, aleurodes...).

De nouveaux produits à base d'huiles essentielles tardent à arriver sur le marché en raison d'une réglementation complexe. En effet, leur autorisation est soumise à la réglementation des produits phytopharmaceutiques, nécessitant d'apporter la preuve de l'efficacité et de la non dangerosité du produit.

L'utilisation des huiles essentielles en agriculture biologique nécessite également leur inscription sur une liste dite « positive » de produits autorisés [14] [15].

2.4. En cosmétologie et parfumerie

Partout dans le monde les huiles essentielles sont utilisées pour leur parfum. L'exemple le plus notable est celui de l'eau de Cologne dont la formule, mise au point par Jean-Marie Farina au début du 18^{ème} siècle, comportait principalement des huiles essentielles d'agrumes (fleur d'oranger, cédrat, bergamote) et d'aromates (romarin, thym) complétées par des extraits de fleurs (huiles essentielles de lavande et de rose double, eau de mélisse et extrait de jasmin).

Les huiles essentielles, matières premières par excellence des parfumeurs, sont classées en fonction de leurs odeurs. Ainsi les huiles essentielles de citron, de bergamote ou encore de lavande constitueront la note la plus éphémère, dite note de tête. Des essences fleuries comme celles de rose ou de néroli participeront à l'élaboration de la note de cœur. Enfin, la note de

fond, la plus durable des trois, comportera plutôt des essences boisées ou épicées comme le santal ou la cannelle [4].

Aujourd'hui, la parfumerie cosmétologique, principalement développée en Amérique du Nord et en Europe, demande une grande variété de produits en faible quantité et au prix généralement élevé. À l'inverse, la parfumerie technique (produits d'entretien ménagers et industriel à qui les huiles essentielles offrent une image verte, de propreté et d'antisepsie) consomme de grandes quantités pour des coûts relativement faibles [8]. Pour cette raison, la cosmétologie reste attachée aux huiles essentielles et aux nuances subtiles qu'elles apportent alors que la parfumerie technique se tourne de plus en plus vers les produits de synthèse dont elle apprécie les prix et la disponibilité constante [5].

Pour la parfumerie, qu'elle soit cosmétologique ou technique, la qualité d'une huile essentielle se jugera principalement à son odeur. Ce n'est pas le cas lorsque l'on parle de la cosmétologie en général pour laquelle les huiles essentielles présentent l'avantage d'être à la fois des produits actifs, odorants et naturels [4]. On s'intéresse donc de près à la composition chimique tant qualitative que quantitative des huiles essentielles. On retrouve ainsi toute une palette de stratégies dans leur utilisation et la communication qui en découle :

- Des marques qui en utilisent sans le revendiquer et ne cherchent pas spécifiquement à véhiculer une image naturelle. Les huiles essentielles sont des ingrédients comme les autres.
- Des marques qui en utilisent et le revendiquent mais qui les emploient au même titre que les autres ingrédients, naturels ou non.
- Des marques qui les utilisent, les revendiquent et affichent un choix de formulation résolument naturelle, avec cependant une faible proportion de produits d'origine minérale ou synthétique.
- Des marques « 100% Bio », n'utilisant que des ingrédients naturels ou d'origine naturelle, de source principalement végétale. Les huiles essentielles sont dans ce cas largement utilisées et mises en avant [4].

Aujourd'hui, l'utilisation des huiles essentielles est réglementée. Bien que considérées comme deux domaines distincts, la parfumerie et la cosmétique sont régies par le même texte, le règlement cosmétique européen qui définit un produit cosmétique comme « toute substance ou tout mélange destiné à être mis en contact avec les parties superficielles du corps humain (épiderme, systèmes pileux et capillaire, ongles, lèvres et organes génitaux externes) ou avec

les dents et les muqueuses buccales en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles » [16].

Cependant, la frontière entre cosmétique et médicament est souvent floue. Car si les zones d'application des produits correspondent bien à cette définition, la plupart des huiles essentielles franchissent la jonction dermo-épidermique et se retrouvent également dans des préparations médicales. Nous sortons donc théoriquement du cadre de la cosmétologie. La plus grande prudence doit donc être de mise dans l'emploi des huiles essentielles en cosmétologie. L'ANSM a adopté en 2010 un texte intitulé « *Recommandations relatives à l'évaluation du risque lié à l'utilisation des huiles essentielles dans les produits cosmétiques* » qui reprend l'ensemble des restrictions d'usage.

Les huiles essentielles ne sont pas seulement utilisées en formulation cosmétique comme principes actifs mais également comme excipients, toujours dans l'optique de remplacer les produits chimiques, notamment les conservateurs, habituellement employés et de répondre à la demande croissante de « naturel » de la part du public.

Concernant l'activité anti-oxydante, les huiles essentielles présentent des avantages et des inconvénients. En effet, les produits cosmétiques contiennent très souvent des huiles, riches en acides gras insaturés, qu'il convient donc de protéger de l'oxydation, responsable de leur rancissement. L'efficacité des antioxydants en milieu lipophile dépend à la fois de leur solubilité, de leur volatilité et de leur stabilité. Les huiles essentielles sont par nature parfaitement solubles dans les huiles et répondent donc au premier critère. Cependant, leur volatilité trop importante constitue un frein à un emploi généralisé.

Les huiles essentielles donnent également matière à de nombreuses recherches pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques en cosmétique. Leur intérêt pour le fabricant est de pouvoir communiquer sur leur activité biologique ou leur pouvoir parfumant sans les qualifier de « conservateurs ». Le tableau 2 reporte quelques exemples d'huiles essentielles utilisées dans des produits cosmétiques comme conservateurs.

Mais leur utilisation se heurte ici aussi à certaines limites. En effet, les concentrations nécessaires pour être efficace sont souvent supérieures aux concentrations pratiquées en cosmétique ; leur parfum très puissant, et parfois désagréable, est également un frein. Utilisées à ces concentrations, elles peuvent être à l'origine de réactions allergiques. Leur emploi est donc règlementé, notamment par la directive 2003/15/CE qui établit la liste de 26

allergènes (dont 17 sont naturellement présents dans les huiles essentielles) qui font l'objet d'un étiquetage obligatoire au-delà d'une certaine concentration (0,001% dans les produits non-rincés et 0,01% dans les produits rincés) [4] [17].

Famille	Nom Latin	Nom commun	Composés majoritaires	Avantages / Inconvénients
Cupressaceae	<i>Juniperus communis</i> L.	Genévrier	α-pinène, limonène	Odeur forte/désagréable
Lamiaceae	<i>Thymus vulgaris</i> L.	Thym (chénotypes phénoliques)	Thymol, carvacrol	Odeur forte/désagréable
	<i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	Lavande	Acétate de linalyle, linalol	Incorporation en tant qu'actif
	<i>Origanum vulgare</i> L.	Origan	Carvacrol, thymol	Odeur forte/désagréable
Myrtaceae	<i>Melaleuca alternifolia</i> Cheel	Arbre à thé	Terpinèn-4-ol, γ-terpinène	Odeur forte/désagréable
Poaceae	<i>Cymbopogon citratus</i> (DC.) Stapf	Citronnelle	Néral, géranial	Pro-oxydant

Tableau 2 : Exemple d'huiles essentielles pouvant être utilisées dans les produits cosmétiques [4]

Comme nous l'avons dit précédemment, l'intérêt des huiles essentielles réside dans le fait qu'elles sont à la fois actives, odorantes et vectrices d'une image de produit « naturel ». Cependant, il est important de garder à l'esprit que les produits cosmétiques sont des outils de bien-être et non des médicaments. Il convient de rester prudent face à certaines allégations excessives sur les bienfaits thérapeutiques de produits contenant des huiles essentielles [5].

2.5. Dans l'industrie

Chacun des domaines précédents sont déjà, dans une certaine mesure, des applications industrielles au regard des volumes utilisés et des exigences de ceux qui les emploient (comme par exemple la demande d'une matière première de qualité constante et bien connue). Les huiles essentielles entrent dans la composition de produits industriels très variés. Cela va de l'industrie des détergents (la grande majorité de la production mondiale d'huiles essentielles de lavandin est utilisées dans des lessives et adoucissants [18]), aux colles et vernis en passant par la désinfection des locaux [19].

L'industrie chimique s'intéresse également aux mélanges complexes de molécules que représentent les huiles essentielles. Elles sont alors une source de molécules qui peuvent être utilisées telles quelles, c'est par exemple le cas du menthol que l'industrie du tabac consomme en grande quantité (en 2010, 12500 tonnes d'origine naturelle contre 6800 tonnes d'origine synthétique [20]). Les molécules isolées des huiles essentielles peuvent également être support de réactions d'hémisynthèse. L'intérêt est alors principalement économique, l'hémisynthèse se montrant bien souvent plus économique que la synthèse totale de nouvelles molécules [5].

3. OBTENTION DES HUILES ESSENTIELLES

3.1. Origine et rôle des huiles essentielles

Toutes les plantes ont potentiellement la capacité de produire des essences, le plus souvent à l'état de traces. Les plantes dites « aromatiques » sont celles qui en produisent en quantité relativement importante. La teneur dans la plante est alors de l'ordre de 1%. Lawrence estime qu'il y en aurait environ 17 500, presque exclusivement chez les végétaux supérieurs [21]. Bien que les plantes aromatiques se répartissent sur un grand nombre de familles botaniques, certaines concentrent un grand nombre d'espèces concernées. Citons par exemple les Lamiaceae, les Astéraceae, les Apiaceae, les Cupressaceae, les Rutaceae, les Lauraceae, les Myrtaceae [12]...

Les végétaux, comme tous êtres vivants, ont besoin pour vivre de l'énergie qu'ils tirent de substances organiques issues de leur métabolisme. On distingue deux types de métabolismes [6]:

- Le métabolisme primaire, qui conduit à la formation de molécules largement répandues (lipides, protides et glucides). Ce sont des molécules indispensables à la vie de la plante mais aussi des précurseurs de synthèse du métabolisme secondaire.
- Le métabolisme secondaire, qui mène à des molécules plus spécifiques et qui correspond à l'adaptation de la plante à son environnement (et qui mène donc à la formation des essences). Ce sont souvent ces familles de molécules qui possèdent des activités biologiques particulières et qui, par conséquent, nous intéressent ici.

La fonction exacte de l'essence pour la plante est encore mal connue mais elle semble jouer un rôle important dans son adaptation à l'environnement [20]. Certains composés volatiles produits par la plantes et que l'on retrouve dans les essences vont moduler le comportement des microorganismes, champignons, insectes et herbivores. Ainsi, les essences pourraient être des outils de défense contre les prédateurs, de répulsion des insectes et herbivores ou encore de protection contre les pathogènes. Elles permettraient également d'attirer des insectes pollinisateurs ou des disséminateurs de graines. Elles seraient impliquées dans des processus allélopathiques (ensemble d'interactions biochimiques directes ou indirectes, positives ou négatives d'une plante sur une autre) et des interactions tritrophiques. De telles relations mettent en jeu trois niveaux d'une chaîne alimentaire, le plus souvent une espèce végétale, un insecte herbivore et son propre prédateur ou parasite [22] [23].

Les essences jouent également un rôle pour la plante elle-même. On estime que certains de leurs composants seraient des messagers internes ou encore des intermédiaires du métabolisme de la plante. Enfin, les essences pourraient être des sources d'énergie lorsque l'activité de photosynthèse n'est plus suffisante [24].

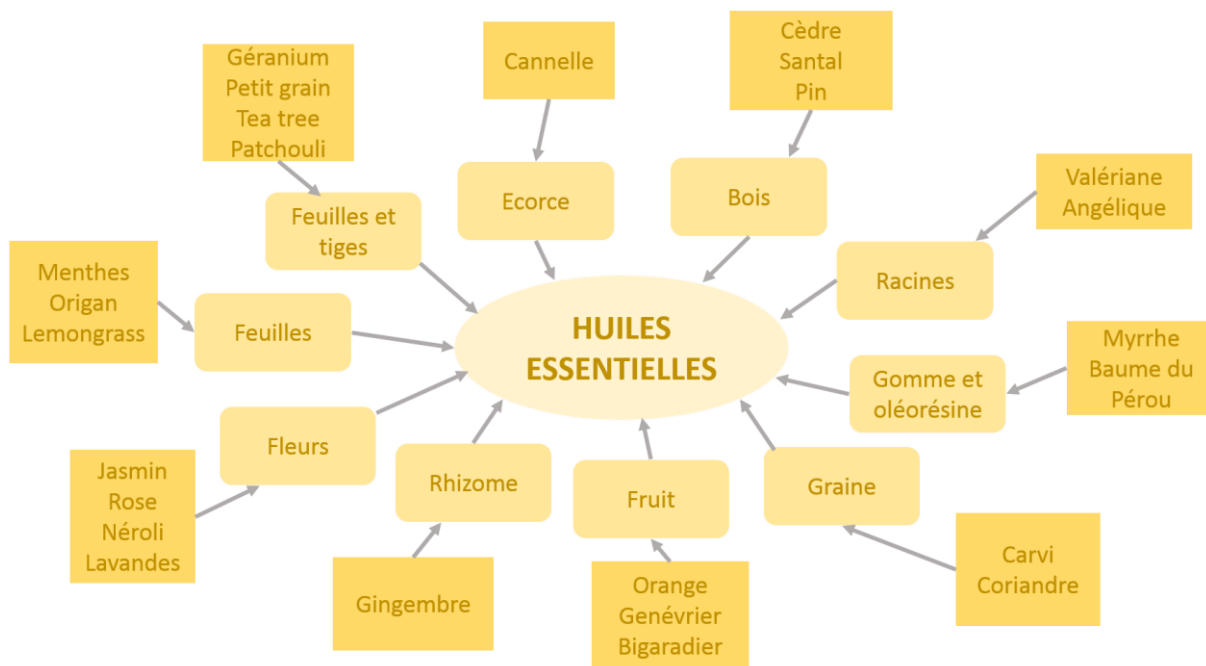


Figure 1 : Exemples d'huiles essentielles issues de différentes parties de plantes.

La synthèse des essences se fait au sein de différents tissus sécréteurs présents dans tous les organes de la plante : les fleurs (bergamotier), les feuilles (menthe poivrée), mais aussi dans des écorces (cannelier de Ceylan), des bois (santal), des racines (angélique), des rhizomes (gingembre), des fruits (badiane), ou encore des graines (muscade).

Ces tissus peuvent également produire des résines, de composition chimique proche des huiles essentielles et également insoluble dans l'eau, mais non volatiles. On retrouve 4 structures sécrétrices [25] :

❖ Les cellules sécrétrices isolées

Ces cellules peuvent se retrouver dans tous les tissus de la plante mais c'est au niveau de l'épiderme qu'elles sont les plus fréquentes, principalement au niveau des feuilles et des organes floraux. L'essence produite ne reste pas à l'intérieur de la cellule mais s'accumule généralement dans une vacuole extracytoplasmique. De telles cellules existent par exemple dans les organes floraux des Rosaceae ou les organes souterrains du gingembre (*Zingiber officinale* Roscoe).

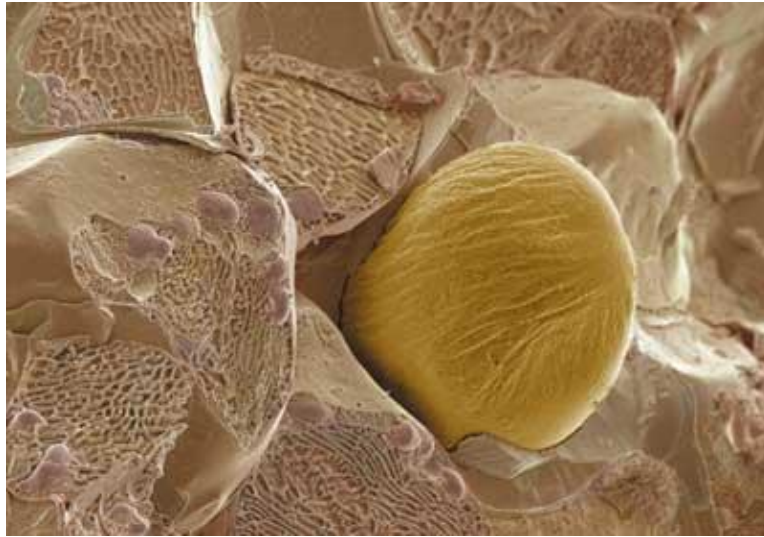


Figure 2 : Cellule sécrétrice d'huile essentielle dans un rhizome de gingembre (*Zingiber officinale* Roscoe) au microscope électronique à balayage (image colorisée, x813) [25]

❖ Les poils sécréteurs

Ce sont des structures très variables, uni- ou pluricellulaires, résultant de la différenciation de cellules épidermiques. Ils sont ancrés par une cellule dite basale, surmontée d'une ou plusieurs cellules sécrétrices. L'essence produite par le cytoplasme s'accumule entre la membrane et la cuticule.

On retrouve ces structures dans de nombreuses familles comme les Lamiaceae ou les Solanaceae.

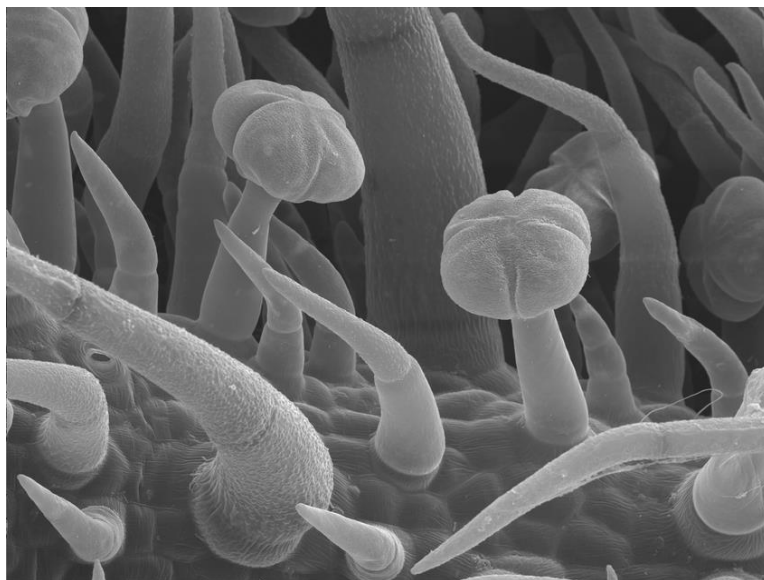


Figure 3 : Poils sécréteurs présents sur la face inférieure d'une feuille de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) au microscope électronique à balayage (x504) [26].

❖ Les poches sécrétrices

Les poches sécrétrices sont des cavités du parenchyme de certains organes, délimitées par des cellules sécrétrices qui y déversent leurs produits de sécrétion. De forme arrondie, elles sont issues d'une seule cellule qui se cloisonne de deux façons possibles, ce qui permet de distinguer les poches schizogènes et les poches schizolysigènes.

Dans le cas des poches schizogènes, les cellules se disjoignent et forment en leur centre un méat où l'essence s'accumule. Ces poches sont présentes chez l'eucalyptus (*Eucalyptus globulus* Labill.). La formation des poches schizolysigènes se fait selon le même principe mais s'accompagne de la lyse des cellules en contact direct avec la lumière. On les retrouve dans le péricarpe des agrumes (Rutaceae).

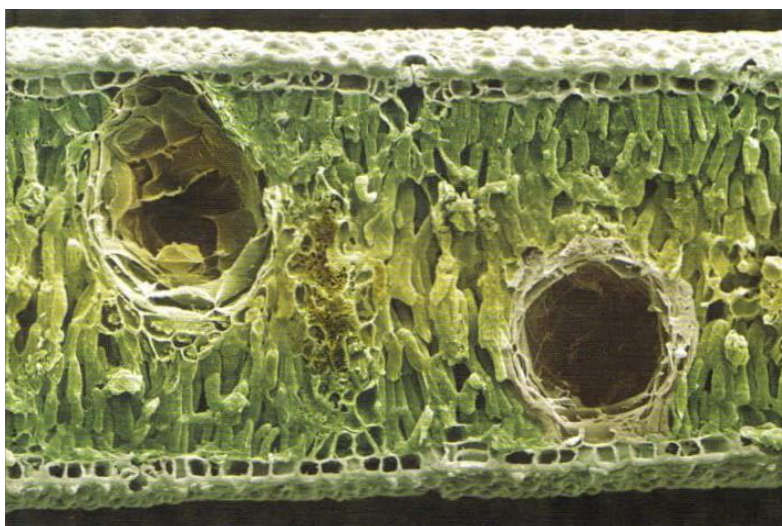


Figure 4 : Poches schizogènes d'une feuille d'eucalyptus citronné vues en microscopie électronique à balayage (image colorisée, x204) [25].

❖ Les canaux sécréteurs

Leur origine est proche de celle des poches schizogènes, mais ils viennent d'une file de cellules et non d'une unique cellule. En s'écartant, ces cellules ne forment plus une poche mais un canal qui recueille les sécrétions. Ces canaux sont par exemple présents dans le fruit de l'anis (*Pimpinella anisum* L.).

Si les connaissances sur les structures tissulaires impliquées dans la sécrétion des essences sont bien établies, il n'en est pas de même à l'échelle intracellulaire. En effet, les organites participant à la sécrétion des essences restent très peu connus [23]. La synthèse des

composants des essences quant à elle est de mieux en mieux décrite et fera l'objet d'un développement dans un prochain chapitre.

3.2. Techniques d'extraction

Une fois la matière première végétale identifiée, il convient d'utiliser une méthode d'extraction adaptée pour son obtention.

La neuvième édition de la Pharmacopée européenne indique que les huiles essentielles sont obtenues par :

- Hydrodistillation
- Distillation sèche
- Procédé mécanique sans chauffage

Il existe cependant d'autres méthodes destinées à des utilisations dans d'autres domaines que la santé. De ce fait, à partir d'une même matière première végétale, une multitude d'extraits différents peuvent être réalisés, parmi lesquels on retrouve les huiles essentielles. Le schéma suivant (Figure 5) montre les principales possibilités d'extractions des composés aromatiques.

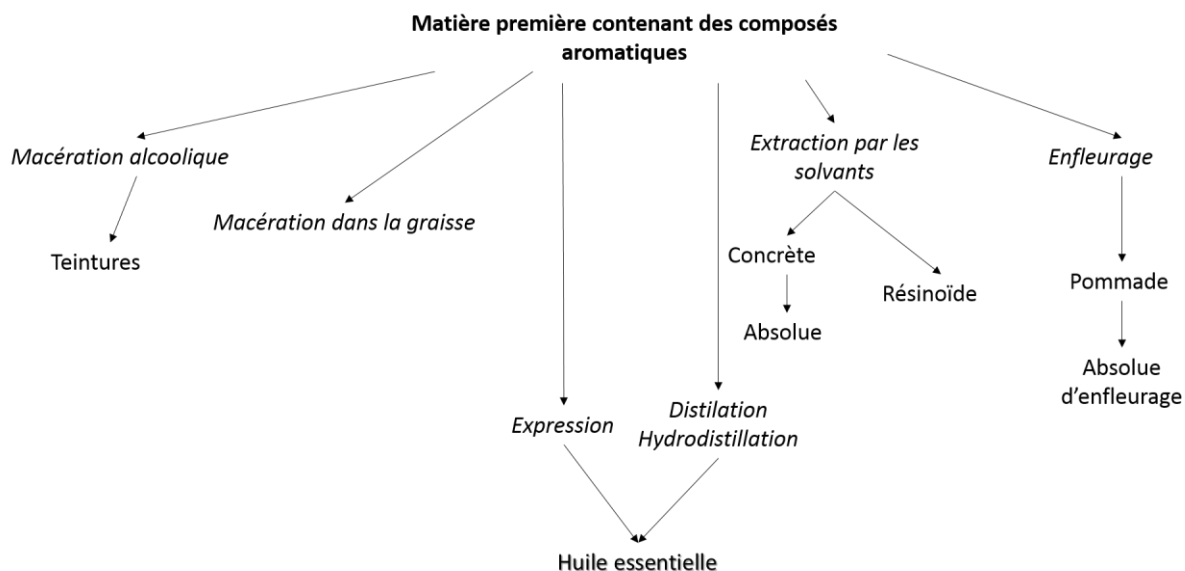


Figure 5 : Différents extraits aromatiques obtenus à partir de matières végétales

Il existe pour chacune de ces méthodes d'extraction de nombreuses variantes. À l'heure actuelle, la distillation reste la méthode de référence.

3.2.1. Hydrodistillation

La distillation est un processus ancien puisque les premières traces connues remonteraient à 5000 ans dans la vallée de l'Indus [20]. Cette technique d'extraction est connue depuis l'antiquité, a été transmise par les Arabes et a été perfectionnée par les industriels de Grasse (Alpes-Maritimes). Cette méthode, une des plus anciennes mais aussi une des plus simples, est depuis peu délaissée au profit de nouveaux procédés de distillation pour des raisons de qualité et de coût de production [27]. Aujourd'hui, c'est une méthode normée, que ce soit pour l'extraction des huiles essentielles ou pour le contrôle de leur qualité [28].

Le principe général (représenté dans la figure 6) de l'hydrodistillation est le suivant : On chauffe dans un alambic jusqu'à ébullition une suspension d'une matière première végétale dans l'eau de sorte que la vapeur d'eau entraîne les substances volatiles de la plante. Cette vapeur est récupérée et condensée. L'huile essentielle constituée de ces différentes substances volatiles se sépare par gravité de l'eau à laquelle elle n'est pas miscible.

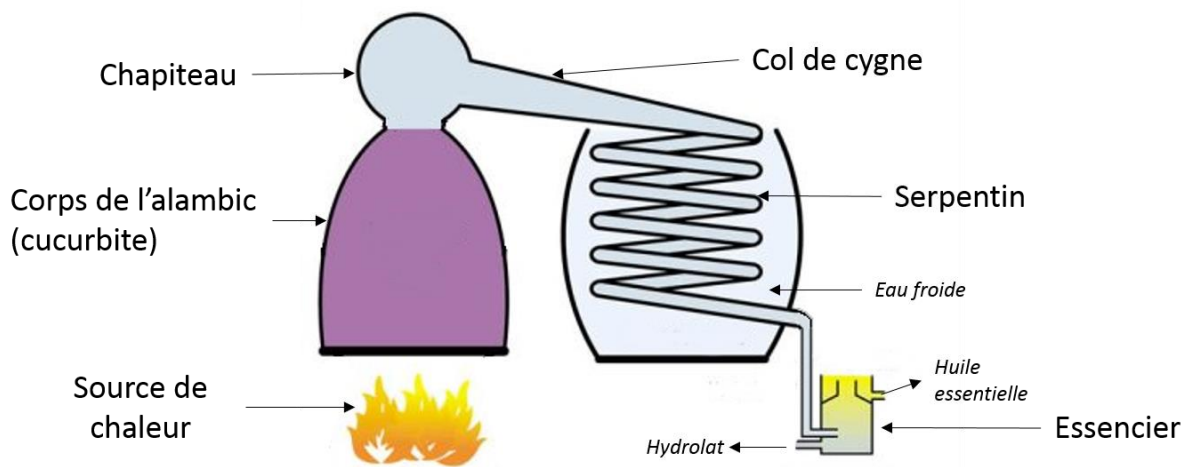


Figure 6 : Schéma d'un alambic

La chaleur qui s'applique sur la matière première végétale permet l'éclatement des cellules et la libération des molécules contenues. Il se forme un mélange azéotrope comprenant l'eau et les molécules volatiles dont la température d'ébullition est proche des 100°C alors que la température d'ébullition des molécules aromatiques seules est souvent très supérieure [29]. L'hydrodistillation permet donc de limiter le chauffage à appliquer sur la matière première.

La distillation peut se faire avec ou sans système de recyclage de la phase aqueuse (cohobage). Celle-ci est alors récupérée après séparation de l'huile essentielle et directement réintroduite dans le mélange eau/matière première. Ce système est intéressant puisqu'il permet de s'assurer qu'il reste toujours de l'eau dans la chaudière, ce qui permet de limiter la montée en température synonyme de dégradation rapide de la matière première végétale. Un dispositif d'agitation peut également être ajouté pour éviter l'accumulation de matière solide au fond de la cuve [30].

La durée d'extraction est variable d'une plante à une autre et peut atteindre plusieurs heures, elle a une influence sur le rendement mais également la composition finale de l'huile essentielle. En effet, les essences riches en composés lourds nécessitent un temps de chauffage plus long pour permettre une extraction satisfaisante.

Le travail peut se faire dans un circuit à pression réduite, notamment pour les molécules difficiles à entraîner. La température d'ébullition sera alors considérablement diminuée et les dégradations liées à la température diminuées d'autant. Cependant, le coût d'un tel équipement et de son fonctionnement limitent son utilisation [29]. Cette extraction peut être assistée par différentes technologies comme les micro-ondes ou les ultrasons, permettant de réduire le temps d'extraction tout en améliorant le rendement.

Ce procédé d'extraction présente plusieurs avantages. Outre sa relative simplicité de mise en œuvre, c'est son faible coût qui en fait une méthode d'intérêt. De plus, la matière végétale étant en suspension dans l'eau, on peut lui appliquer un brassage qui assure la pénétration de l'eau en son cœur, là où la vapeur d'eau utilisée dans d'autres méthodes, ne peut pénétrer. C'est par exemple le cas pour les pétales de roses qui ont tendances à s'agglomérer, ce qui rend l'extraction de cette huile essentielle insatisfaisante par entraînement à la vapeur.

Cependant, un certain nombre d'inconvénients ont fait que cette méthode est peu à peu remplacée par d'autres. Cette méthode ne s'applique qu'à une plus petite échelle que d'autres techniques. C'est également un procédé beaucoup plus lent que l'entraînement à la vapeur et qui nécessite de ce fait un apport d'énergie plus important, ce qui relativise le faible coût de l'installation. Dans cette technique, la matière première baigne dans l'eau, à température élevée et pendant plusieurs heures, ce qui facilite la survenue d'un certain nombre de transformations au sein de l'essence. Les esters sont en partie hydrolysés, les hydrocarbures monoterpéniques acycliques et les aldéhydes ont tendance à polymériser. Certains composés oxygénés tels que les phénols se dissolvent en partie dans l'eau contenue dans l'alambic et ne sont donc pas extraits [30] [31].

3.2.2. Entraînement à la vapeur

L'entraînement à la vapeur d'eau est une variante plus récente de distillation dans laquelle il n'y a pas de contact direct entre la matière végétale et l'eau. Ici, de la vapeur d'eau est produite dans une chaudière séparée, puis injectée à la base de l'alambic dans lequel se trouve la plante. La vapeur remonte dans l'alambic et traverse la plante. De la même façon que dans l'hydrodistillation, on assiste à un éclatement des cellules et à la formation d'un mélange azéotrope, récupéré en haut de la cuve et condensé [29] (Figure7).

L'un des principaux intérêts de cette méthode par rapport à l'hydrodistillation est la préservation de la qualité de l'essence. En effet, dans le cas présent, la plante ne macère pas dans l'eau, ce qui limite les phénomènes d'hydrolyse mais également de solubilisation de certains composés hydrosolubles (comme les phénols) qui sont donc mieux extraits. Le risque de dégradation par la chaleur est également mieux maîtrisé puisque le chauffage ne se fait pas directement sur la cuve contenant la matière première végétale [20]. La génération de la vapeur dans une chaudière externe permet d'en contrôler la quantité, la pression ou encore la température à laquelle se fait l'extraction ; elle permet également de réduire le temps d'extraction et l'apport énergétique nécessaire. Enfin, l'entraînement à la vapeur permet généralement des extractions à plus grande échelle.

Cependant, cette méthode trouve sa limite dans le coût des installations nécessaires à sa mise en œuvre, bien plus important que pour l'hydrodistillation. Cela pose un problème de rentabilité pour les huiles essentielles présentes en grande quantité et à faible prix sur le marché. Un problème d'accessibilité du matériel se présente également dans les zones pauvres ou particulièrement reculées [31].

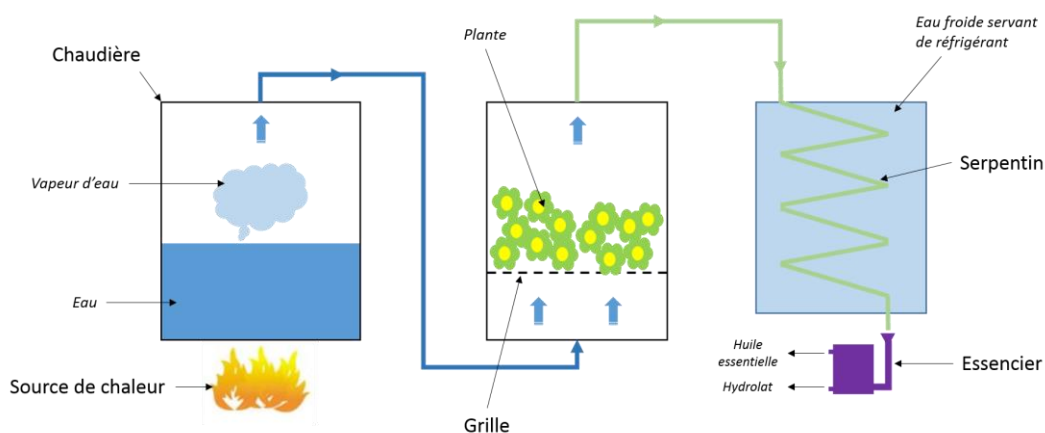


Figure 7: Schéma d'une installation d'entraînement à la vapeur

Il existe une variante à cette méthode appelée hydrodiffusion ou percolation. Dans ce cas, le flux de vapeur n'est plus orienté de bas en haut mais traverse la plante à partir du haut de la cuve et est récupérée à sa base. C'est une méthode encore plus économe en temps et en énergie car elle consomme moins de vapeur. Elle est cependant plus chère à employer et n'est utilisée que pour les matières premières fragiles et dont les huiles essentielles ont un prix plus élevé [12]. De par le procédé d'extraction, il est possible de retrouver dans l'huile essentielle des composés non volatils, qui n'auraient pas été extraits par une autre méthode, c'est pourquoi il est préférable de parler ici « d'essence de percolation » et non d'huile essentielle [32].

3.2.3. Vapo-hydrodistillation

Il s'agit d'une variante à mi-chemin entre l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur dans laquelle la matière végétale et l'eau se trouve dans la même enceinte mais ne sont pas en contact. L'eau est portée à ébullition par le chauffage de la cuve, se transforme en vapeur et passe au travers de la plante, posée sur une grille au-dessus de l'eau (Figure 8).

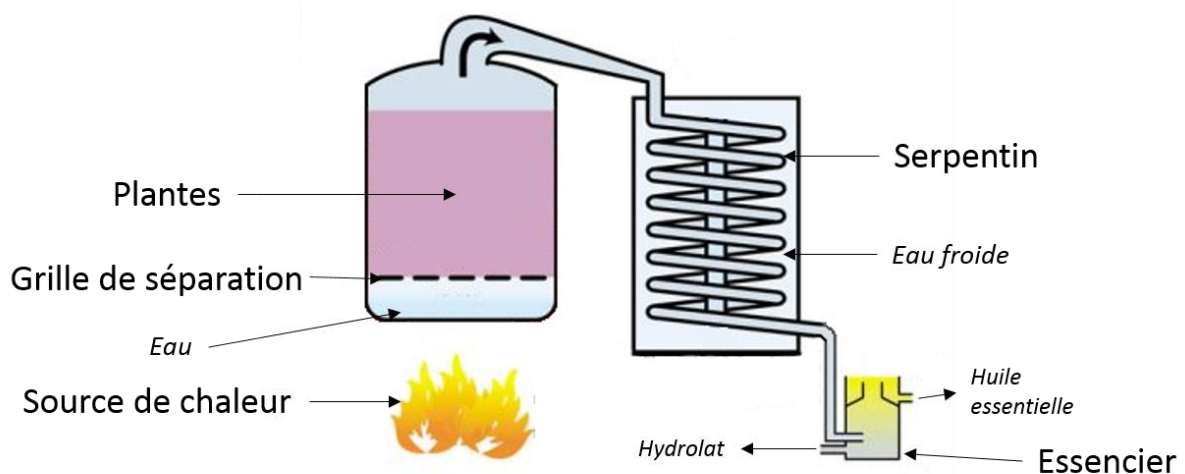


Figure 8 : Schéma d'une installation de vapo-hydrodistillation

Le tableau 3 présente un comparatif des avantages et inconvénients des trois méthodes présentées précédemment.

	Hydrodistillation	Vapo- hydrodistillation	Entrainement à la vapeur
Type d'alambic	Simple, de faible coût, transportable et facilement installable dans les régions de production		De grande dimension pour augmenter la cadence de distillation
Type de matériel végétal	Fleurs principalement, Inadapté si présence de composés saponifiables, hydrosoluble ou à température d'ébullition élevé	Plantes entières et feuillages	Tous sauf matériel finement broyé. Adapté pour les composés à point d'ébullition élevé
Conditions de diffusion	Bonnes, surtout si le matériel végétal est totalement immergé et mobile dans l'eau	Bonnes, si la vapeur circule de manière homogène dans la matière végétale	Bonnes, si la vapeur est légèrement mouillée et si elle diffuse de manière homogène dans le matériel végétal
Température dans l'alambic	Proche de 100°C, risque d'endommagement du matériel végétal par contact direct avec la cuve	Autour de 100°C	Modulable, peut dépasser 100°C
Vitesse de distillation	Relativement faible	Assez bonne	Elevée
Hydrolyse	Vitesse d'hydrolyse d'esters élevée	Moindre problème (contact plante/eau limité)	Faible en général
Rendement	Souvent relativement faible	Bon en l'absence de mouillabilité importante de la plante	Bon si l'extraction est correctement conduite
Qualité de l'huile	Dépend des conditions	Toujours bonne	Bonne si l'extraction est correctement conduite

Tableau 3 : Intérêts et inconvénients des différents procédés de distillation (d'après [27])

3.2.4. Distillation sèche

La distillation sèche est une méthode d'extraction des huiles essentielles reconnue par la pharmacopée européenne mais on ne retrouve dans la pratique que peu de documents s'y rapportant. Cette technique, très peu utilisée, consiste en un chauffage doux de la matière première, sans eau ni solvant organique. Les substances volatiles sont ensuite condensées et récupérées.

La température est ici inférieure à 100°C, ce qui limite une nouvelle fois les phénomènes de dénaturation liés au chauffage. L'absence d'eau permet également de préserver les substances volatiles de l'hydrolyse. On obtient par ce procédé une huile essentielle de grande qualité, assez fidèle à l'essence présente dans la plante, mais avec un rendement très faible. C'est donc une méthode qui convient aux matières première particulièrement fragiles [27] [29].

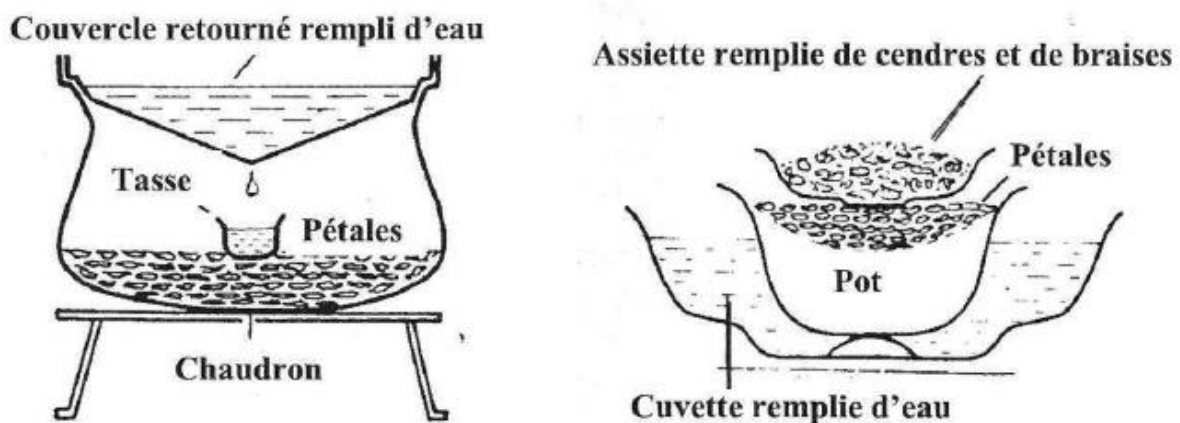


Figure 9: Schéma d'une installation de distillation sèche (d'après [27])

3.2.5. Expression à froid

L'expression à froid correspond le troisième procédé d'extraction décrit par la pharmacopée européenne comme un « procédé mécanique sans chauffage ». Elle ne concerne que la production des huiles essentielles à partir de fruits frais du genre *Citrus*. C'est la méthode de production la plus simple.

On regroupe sous le terme « expression à froid » tout processus permettant par des moyens mécaniques et sans chauffage d'extraire les huiles essentielles des fruits des agrumes. En règle générale, c'est l'huile essentielle présente dans les glandes oléifères de l'épicarpe que l'on cherche à récupérer. Les moyens utilisés vont de la simple abrasion du zeste du fruit au broyage de la peau dans son intégralité. Cette méthode étant la plus respectueuse du produit de départ, le terme « essence » convient parfaitement pour désigner les huiles essentielles obtenues par ce procédé. En effet, aucune modification n'a lieu au cours de l'extraction.

Les méthodes de productions ayant considérablement évoluées, les essences de certains agrumes sont peu à peu devenues des sous-produits de la production de jus de fruits. S'il est de ce fait nécessaire de porter une attention particulière à la qualité des huiles essentielles obtenues, cela permet également d'en baisser considérablement le coût [33].

Ce procédé d'extraction s'est imposé car il est le seul à permettre l'obtention d'une huile essentielle de qualité satisfaisante. En effet, les procédés faisant appel à un chauffage et/ou à l'eau, comme la distillation, entraînent de trop grandes modifications de composition et de caractères organoleptiques de l'essence. Par exemple, certains aldéhydes aliphatiques présents dans le genre *Citrus* sont thermosensibles et donnent après distillation des composés malodorants qui rendent l'huile essentielle difficilement exploitable [12]. L'expression à froid permet au contraire de conserver dans l'essence l'odeur caractéristique du fruit.

Les méthodes mécaniques permettent également de conserver les molécules apolaires et non volatiles, habituellement absentes des huiles essentielles produites par distillation (flavonoïdes, stéroïdes, acides gras, furocoumarines substituées, etc...). Certaines d'entre-elles sont intéressantes comme les tocophérols, antioxydants naturels qui favoriseront la conservation de l'essence [33].

En entraînant les molécules apolaires non volatiles, il est malheureusement possible d'extraire également différents produits chimiques utilisés au cours de la culture ou pour la conservation des fruits [33].

3.2.6. Enfleurage et extraction par les graisses chaudes

L'enfleurage est une ancienne technique d'extraction des parfums des fleurs qui a principalement été utilisée dans la région de Grasse (Alpes-Maritimes) jusque dans les années 1930.

Il s'agit d'une extraction à froid par la graisse. Celle-ci est étalée sur une surface plate (tamis ou plateau), les fleurs sont déposées une à une et à la main à sa surface. Par son grand pouvoir d'absorption, la graisse fixe le parfum. On pratique des remplacements successifs des fleurs jusqu'à saturation de la graisse [31]. La matière grasse est ensuite récupérée pour former une « pommade ». Cette pommade subit des traitements successifs à l'alcool qui permettent un passage progressif des substances odorantes de la graisse vers l'alcool, qui sera par la suite éliminé pour donner l'absolu d'enfleurage. L'enfleurage n'est donc pas une technique d'obtention des huiles essentielles, mais de bases parfumées utilisées dans le domaine de la parfumerie.

Cette technique est particulièrement intéressante pour les fleurs qui continuent à dégager leur parfum après la cueillette, comme par exemple la fleur de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.). Dans le cas de cette espèce, les fleurs sont remplacées toutes les 24h pendant environ 70 jours [8].

L'enfleurage est une méthode pour laquelle le travail manuel nécessite une main-d'œuvre expérimentée et qualifiée, la rendant particulièrement longue et onéreuse.

L'extraction par les graisses chaudes suit le même principe : l'extraction des substances odorantes des fleurs par de la graisse, réutilisée jusqu'à saturation. Dans le cas de l'extraction à chaud, la matière végétale et la graisse sont chauffées à une température de quelques dizaines de degrés, pendant une à deux heures. Après filtration, la graisse est de nouveau chauffée avec des fleurs fraîches jusqu'à saturation. Elle est ensuite traitée comme dans l'enfleurage mais donnera cette fois-ci l'absolue de macération [31].

L'intérêt de la méthode réside dans la diminution du temps de contact fleur/graisse et le moindre besoin en main-d'œuvre.

3.2.7. Extraction par les solvants

L'extraction par les solvants est un procédé inspiré de l'enfleurage qui utilise des solvants non aqueux. Il peut s'agir de l'hexane, d'éthers de pétrole, d'huiles, de gaz... Le solvant idéal devant répondre aux critères suivants [8]:

- Être sélectif : extraire les molécules aromatiques mais pas les molécules indésirables comme les pigments.

- Avoir une température d'ébullition basse, pour permettre une élimination simple.
- Être chimiquement inerte vis-à-vis des substances à extraire.
- Ne pas être miscible à l'eau, qui rendrait la purification de l'extrait plus délicate.
- Être peu coûteux.
- Ne pas présenter de contre-indication dans les domaines d'application de l'extrait obtenu.
- Ne pas être inflammable.
- Présenter la plus faible toxicité possible.

Aucun solvant ne remplit la totalité de ces conditions, mais le plus utilisé est l'hexane.

L'intérêt de ces solvants est leur pouvoir d'extraction des parfums très supérieur à celui de l'eau. Cependant, ils n'entraînent pas seulement les composés volatils.

Le point négatif des solvants organiques est leur toxicité. Cela réduit les champs d'application des extraits obtenus (appelés « concrètes »), notamment dans les domaines pharmaceutiques et agroalimentaires [32].

3.2.8. Extraction par le CO₂ supercritique

L'extraction par le CO₂ supercritique est un cas particulier d'utilisation d'un solvant, apparue dans les années 1980. La technique met à profit une propriété originale du CO₂ qui, au-delà du point critique (pression de 73,8 bars et température de 31,1°C), se trouve dans un état intermédiaire entre le liquide et le gaz lui conférant un important pouvoir d'extraction des molécules aromatiques.

Le principe général de la méthode (représenté de manière schématique dans la figure 10) est le suivant. Le CO₂, porté aux conditions de température et de pression souhaitées, chemine au travers de la matière première végétale dont elle tire et volatilise les molécules aromatiques. Le mélange passe ensuite dans un séparateur, où le CO₂ est détendu et se vaporise. Il est soit éliminé, soit recyclé. L'extrait se condense et est récupéré [4].

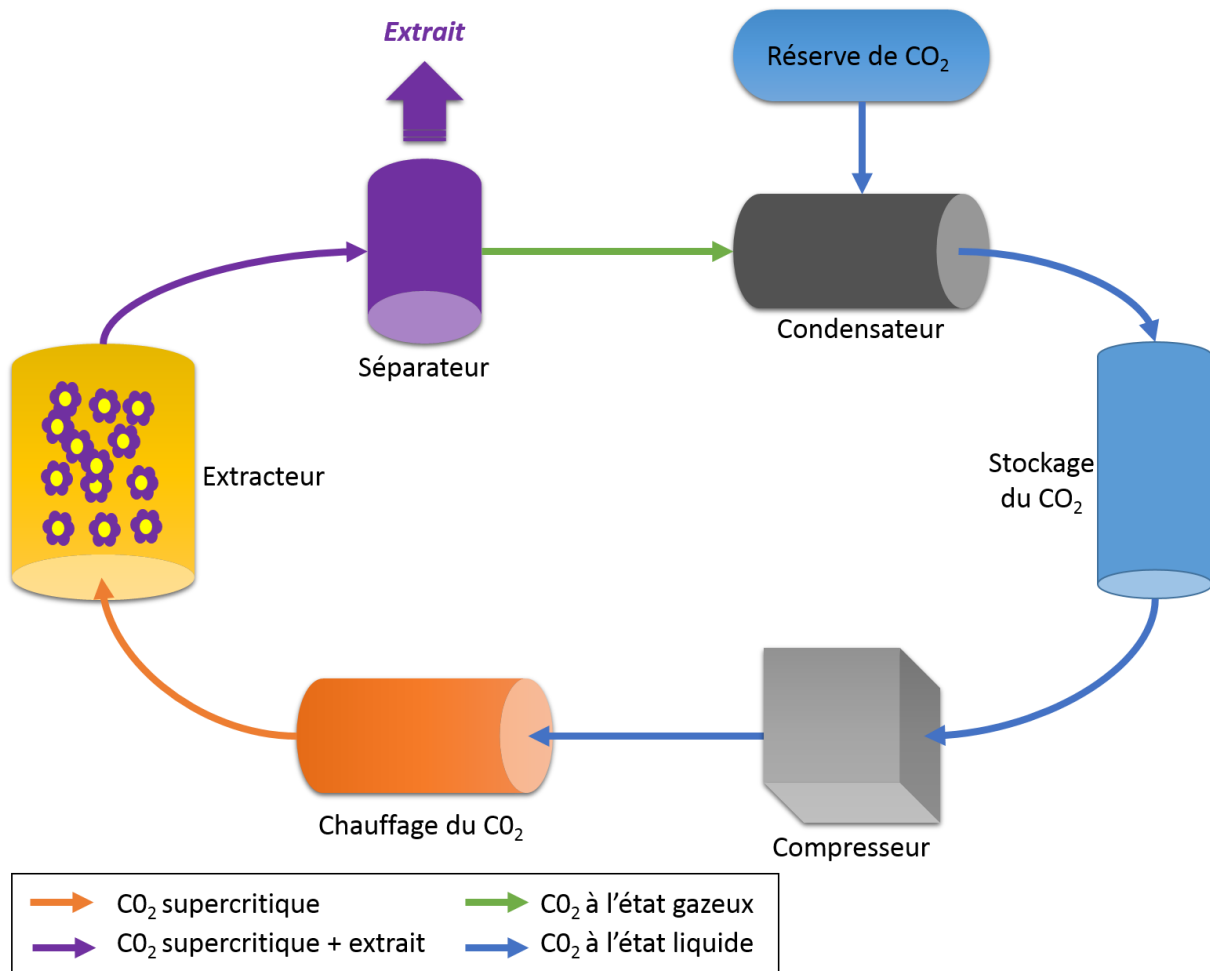


Figure 10 : Schéma simplifié d'un extracteur au CO₂ supercritique

C'est une technique en plein développement et promise à un bel avenir en raison de ses nombreux avantages. En effet, le CO₂ répond à de nombreux critères évoqués plus haut relatifs au solvant « idéal ». Il est naturel, chimiquement inerte, ininflammable, peu toxique, sélectif, relativement peu coûteux car abondant et son élimination se fait facilement sans le moindre résidu. De plus, l'extraction se faisant sans eau et à une température peu élevée, il n'y a pas de transformations chimiques, ce qui rend la méthode encore plus attractive.

Les inconvénients de cette méthode résident dans la complexité des installations qui les rendent chères et donc inaccessibles aux petits producteurs, d'autant que sa mise en œuvre nécessite une bonne maîtrise technique. La méthode est également gourmande en énergie, ce qui gonfle encore plus les coûts de production [4].

Ce procédé est également intéressant par la possibilité de jouer sur sa sélectivité d'extraction en faisant varier les conditions de température et de pression. Il est donc possible de rapprocher la composition de l'extrait CO₂ de celle d'une huile essentielle ou au contraire de

favoriser certaines molécules pour coller aux exigences d'une utilisation future [32]. Ces variations de conditions influent également beaucoup sur le rendement.

Une fois de plus, on ne parle plus ici d'huile essentielle puisque la composition chimique de l'extrait peut se montrer très différente. Marongiu et *al.* ont étudié la composition d'extraits de *Pimenta dioica* L. dont le composant principal est l'eugénol. Si leur extrait CO₂ en contient 77,9%, l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation n'en contient que 45,4%. Une telle différence de composition aura donc un impact significatif sur l'activité des extraits, ce qui justifie de bien faire la distinction entre les deux [34].

Gaspar et Leeke ont montré que pour certaines plantes au moins, un prétraitement (par exemple un broyage ou une division de la plante) de la matière végétale était nécessaire afin de garantir un rendement proche de celui de l'hydrodistillation [35].

La composition des extraits CO₂ diffère de celle des huiles essentielles par la concentration des composés principaux, mais également par le nombre de composés que l'on y trouve. En effet, le CO₂ supercritique permet d'extraire un nombre plus important de molécules [36]. On sait également que le CO₂ favorise l'extraction des composés les plus volatiles en comparaison à l'hydrodistillation [35].

L'extraction par le CO₂ en phase supercritique permet donc d'obtenir un produit de qualité intéressante pouvant être proche de l'huile essentielle et surtout de l'essence d'origine. Cette méthode trouve déjà des applications dans de nombreux domaines.

3.2.9. Extractions assistées par les micro-ondes

L'utilisation des micro-ondes pour l'obtention des huiles essentielles est une méthode décrite au début des années 1990. Il s'agissait alors d'une hydrodistillation par les micro-ondes, sous vide. La matière végétale est placée dans une enceinte close et chauffée par les micro-ondes. Les molécules volatiles sont entraînées par la vapeur d'eau formée à partir de l'eau contenue dans le végétal. La vapeur est ensuite récupérée et traitée de la même façon que dans les méthodes traditionnelles. Le temps d'extraction, et par extension l'énergie nécessaire, a ainsi été diminué d'un facteur 5 à 10 selon les plantes ; Il faut par exemple quinze minutes pour

traiter 2kg de menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) avec un rendement de 1%, contre deux heures pour un même résultat par hydrodistillation [32].

Aujourd'hui, la tendance est plus à l'hybridation des techniques. On parle de méthodes d'extractions assistées par micro-ondes [37].

Dans le cas de l'hydrodistillation, c'est le ballon où est chauffé le mélange d'eau et de matière végétale qui se trouve dans l'enceinte de l'appareil micro-onde. On observe alors une importante réduction du temps d'extraction avec une légère augmentation du rendement d'extraction, sans différence significative dans la composition chimique de l'huile essentielle. La réduction du temps de contact avec l'eau et la réduction de la température de chauffage permettent de mieux préserver les composés oxygénés de l'essence [38] [39] [40].

L'utilisation des micro-ondes permet également de répondre à une exigence nouvelle dans l'extraction des huiles essentielles, celle de la recherche de technologies « vertes ». En effet, cette technique ne nécessite pas l'utilisation de solvants chimiques. Elle est économe en énergie, en temps et en investissement. La qualité de l'huile essentielle étant préservée, cela en fait une bonne alternative aux méthodes classiques [41].

Des études de transposition au niveau industriel ont déjà donné des résultats satisfaisants [42].

3.3. Transformations chimiques au cours de l'extraction

Nous avons expliqué que la composition de l'huile essentielle diffère de celle de l'essence dont elle est issue puisqu'aucune méthode ne permet de l'extraire dans sa totalité. Mais on trouve également dans l'huile essentielle des composés qui n'étaient présents dans aucune partie de la plante et qui sont le fruit de transformations chimiques au cours de l'extraction, sous l'influence de différents paramètres.

L'étape d'extraction de l'essence de la matière première est une étape délicate car certains de leurs composants sont fragiles et particulièrement sensibles aux transformations chimiques. Ces altérations interviennent après exposition à diverses conditions : humidité ambiante, températures élevées, rayonnement, oxygène, l'air de manière générale, agents microbiens... L'objectif d'une extraction de qualité étant d'obtenir une huile essentielle la plus fidèle possible à l'essence d'origine, il est important d'avoir une bonne maîtrise des différentes étapes de l'extraction, ce qui permettra de limiter ces transformations.

Les terpénoïdes, dans leur généralité, ont tendance à être à la fois volatiles et thermolabiles, ce qui favorise les réactions d'oxydation et d'hydrolyse. La proximité dans la structure de ces composés aromatiques facilite également les conversions dans les conditions particulières de la distillation. Dans la littérature, on présente comme particulièrement sensibles les monoterpènes (mono et bicycliques), les alcools monoterpéniques, les amino-acides soufrés et les oxydes sesquiterpéniques.

Toutes les méthodes d'extraction n'exposent pas aux mêmes modifications et seront de ce fait plus ou moins adaptées à chaque huile à extraire. Ainsi on préférera souvent l'extraction à froid à l'hydrodistillation pour les agrumes, celle-ci ayant parfois un impact négatif sur les caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle obtenue, notamment sur le goût et l'odeur.

Les conditions au cours d'une distillation sont assez variables : quantité d'eau, température et pH pouvant avoir des valeurs comprises entre 4 et 7. On sait que plus l'exposition à la chaleur et à l'humidité est longue et plus le pH est acide, plus l'huile essentielle subit de transformations [24]. Dans ce contexte, des réactions entre l'eau et certaines molécules se font. Les esters sont hydrolysés, particulièrement à température élevée et pH acide, pour former des alcools et des acides organiques. Ces derniers catalysent par la suite des réactions de cyclisation et de déshydratation [31] [43]. Les réactions d'hydrolyse étant temps-dépendantes, l'objectif est de mener des extractions courtes afin de préserver les esters présentant un intérêt particulier ou se trouvant en grande quantité dans certaines huiles essentielles. C'est par exemple le cas de l'acétate de linalyle présent en grande quantité dans l'huile essentielle de lavande vraie (*Lavandula angustifolia* Mill.) qui s'hydrolyse pendant la distillation pour donner du linalol (déjà présent avant cette hydrolyse). Une diminution de la proportion d'acétate de linalyle au profit du linalol entraîne une modification du parfum mais également une modification des propriétés thérapeutiques de l'huile essentielle qui sera par exemple moins antispasmodique mais plus antiseptique. Le linalol est inscrit sur la liste des 26 allergènes dont la présence au-delà d'une certaine concentration doit être mentionnée pour les produits cosmétiques [17]. Il est donc intéressant de ne pas favoriser l'augmentation de sa concentration lors de l'extraction.

Dans la plante, un certain nombre de composés terpéniques se retrouvent sous forme conjuguée à des glycosides. Ces complexes de haut poids moléculaire ne sont généralement

pas entraînés par la vapeur en l'état. La distillation apporte cependant un milieu favorisant certaines réactions chimiques ou fractionnements enzymatiques permettant de libérer les molécules aromatiques et ainsi de les retrouver dans l'huile essentielle au terme de la distillation. Les composés majoritaires et responsables de l'odeur caractéristique de l'huile essentielle de rose (*Rosa x damascena* Mill.), le citronellol, le géraniol et le nérol, sont des produits de la fermentation qui a lieu pendant l'hydrodistillation des pétales de rose [12].

Un autre exemple de dégradation rapide par la distillation est celui du sabinène. Représentant majoritaire de l'essence d'une marjolaine (*Majorana hortensis* Moench) extraite au pentane par Fischer et *al.*, le sabinène disparaît rapidement lorsqu'ils ont extrait cette même essence par hydrodistillation. Parallèlement, les auteurs ont noté l'apparition de plusieurs composés dont le terpinène-4-ol, l' α -terpinène et le γ -terpinène [44] (Figure 11). Wallach a montré dès 1907 qu'un simple reflux à pH légèrement acide dégradait 90% du sabinène en 30 minutes [24]. Des études sur l'huile essentielle d'arbre à thé (*Melaleuca alternifolia* Cheel) ont montré des résultats similaires concernant le sabinène.

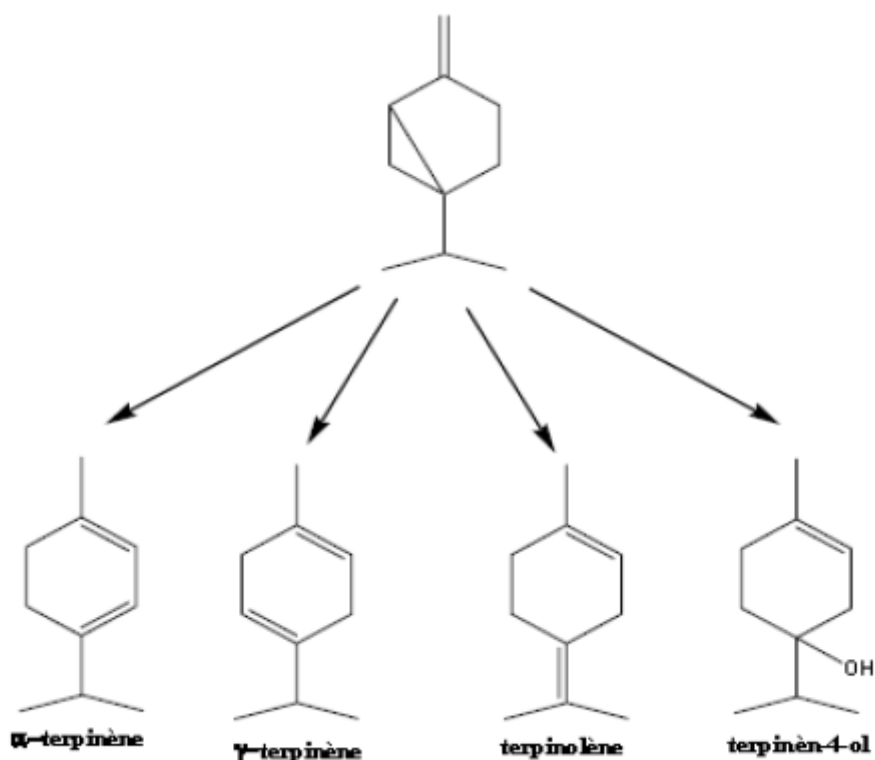


Figure 11 : Principales transformations du sabinène lors de la distillation

L'huile essentielle de matricaire (*Matricaria recutita* L.) est un autre exemple de transformation bien visible au cours de la distillation. Une succession de réactions comprenant des déhydrogénisation, déshydratation et hydrolyse sont à l'origine de l'apparition du chamazulène, sesquiterpène bicyclique donnant une coloration bleue à l'huile essentielle, à partir de la matricine présente dans la drogue végétale. Le chamazulène est également une molécule antihistaminique responsable de l'activité anti-allergique de l'huile essentielle. Il possède des propriétés anti-inflammatoires mais bien moindres que celle de la matricine dont il est issu. Cet artéfact de la matricine étant instable, l'huile essentielle de matricaire prendra avec le temps une coloration verte puis jaune [45].

3.4. Critères de qualité d'une huile essentielle

Il existe un grand nombre d'étapes, menant de la plante jusqu'à l'utilisation de l'huile essentielle, susceptibles d'être à l'origine d'une modification de sa qualité. Produire une huile essentielle de qualité n'est donc pas une chose aisée. Les critères de qualité que nous allons maintenant détailler permettent d'identifier les points clés de la production d'une huile essentielle de la meilleure nature possible.

3.4.1. Relatifs à la matière première végétale

❖ Dénomination botanique

Au-delà du simple nom vernaculaire des espèces que l'on souhaite utiliser, il est nécessaire d'identifier la plante avec précision en suivant la dénomination scientifique internationale. C'est-à-dire en donnant le nom de la famille, celui du genre puis de l'espèce et pour terminer le nom du premier botaniste descripteur, pouvant être abrégé. Ainsi, pour la lavande vraie, on précisera : famille des Lamiaceae, *Lavandula angustifolia* Mill. Ce nom peut éventuellement être complété par la sous-espèce (ssp) ou la variété (var.).

Il se pose, pour l'utilisation de cette nomenclature, le problème des plantes hybrides qui apparaissent dans les cultures suite au croisement entre deux espèces [5]. Certains de ces hybrides ont cependant acquis leur propre dénomination. C'est le cas dans la famille des

Lamiaceae de la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.), hybride de la menthe aquatique (*Mentha aquatica* L.) et de la menthe verte (*Mentha spicata* L.) [46].

La dénomination scientifique (nomenclature linnéenne) des espèces s'impose pour éviter les risques de confusions liées aux dénominations communes et dont les conséquences sont potentiellement graves. Par exemple, au Québec, le nom « cèdre » désigne ce qui est en Europe le thuya (*Thuja occidentalis* L.) dont l'huile essentielle est riche en thuyone, cétone hautement toxique limitant fortement les usages possibles de cette huile essentielle. Des confusions mortelles avec l'huile essentielle de cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica* (Manetti ex Endl.) Carrière) se sont déjà produites. Un autre exemple de confusion possible concerne la sauge officinale (*Salvia officinalis* L.) contenant également une grande quantité de thuyone et la sauge sclérée (*Salvia sclarea* L.) non toxique et dont l'huile essentielle a des propriétés œstrogéniques [46].

L'annexe 1 présente des exemples d'huiles essentielles fréquemment rencontrées et pour lesquelles il existe un risque de confusion en raison de leurs dénominations communes proches.

La norme ISO 4720 donne une liste de nomenclatures correspondant à des plantes utilisées pour la production d'huiles essentielles [47].

❖ Identification de la plante

Avant d'extraire l'huile essentielle, il est indispensable de vérifier que la plante utilisée appartient bien à l'espèce désirée. La reconnaissance de l'espèce ne peut se faire avec certitude qu'à travers une étude macroscopique et microscopique poussée de la drogue végétale, qu'elle soit fraîche ou séchée. Cette identité peut être assurée soit par un certificat du fournisseur, soit par la réalisation de certains tests décrits dans les textes de référence.

On étudie dans un premier temps les caractères botaniques macroscopiques de la drogue végétale. L'ensemble des critères de la plante sont étudiés : morphologie, couleur, saveur ainsi que le degré de pureté et éventuelles dégradations. On analyse ensuite les caractères botaniques microscopiques de la matière première végétale, ce qui permet de rechercher et d'identifier les caractères spécifiques ou dominants de l'espèce considérée. Cet examen permet également de repérer des éléments étrangers. On réalise une chromatographie sur couche mince (CCM) ou chromatographie en phase gazeuse (CPG) de l'extrait. Le

chromatogramme est comparé à un témoin contenant au moins deux substances de référence dans le cas d'une CCM ou à un profil chromatographique dans le cas d'une CPG. C'est également lors de cette étape que la précision du chémotype sera faite, après identification du ou des constituants majoritaires de l'huile essentielle.

Lorsqu'il en existe, des réactions colorées caractéristiques seront réalisées.

D'autres essais ayant trait à la qualité du produit figurent également à la liste des tests à réaliser (présence de pesticides ou de métaux lourds, contaminations microbiennes ou fongiques, etc.) [48].

La figure 12 montre différents éléments de reconnaissance pour la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.)

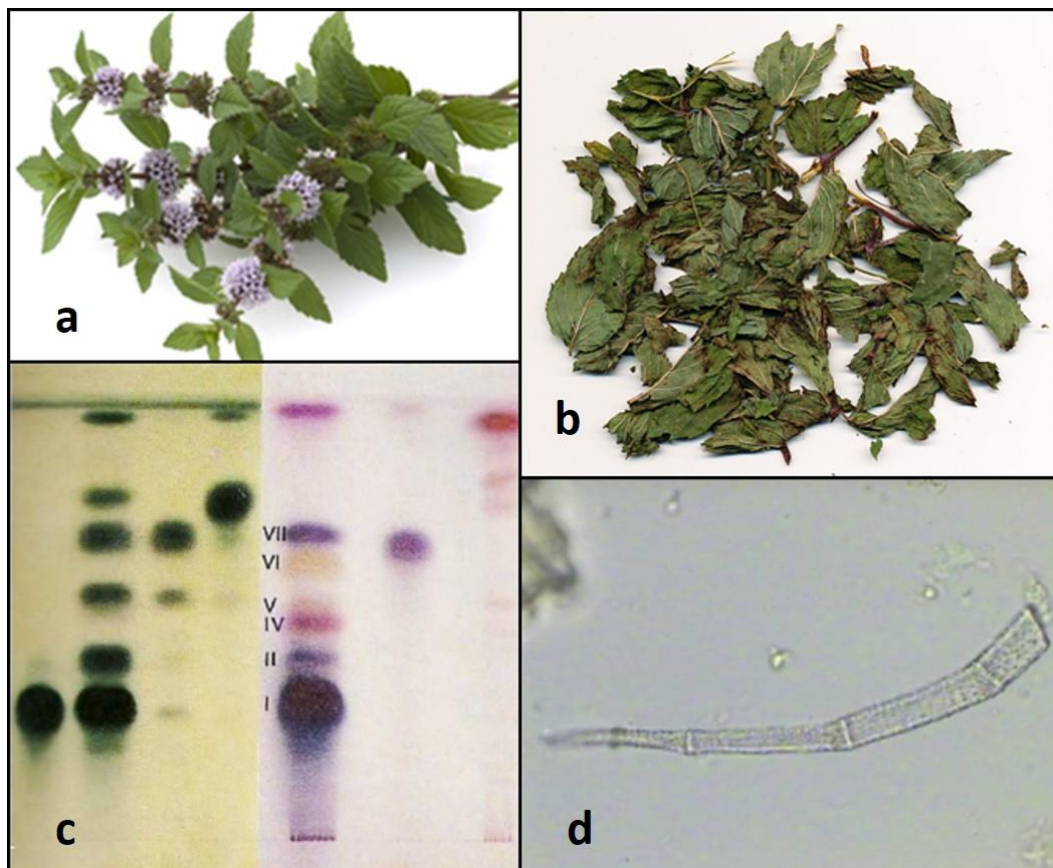


Figure 12: *Mentha x piperita* L. : plante fraîche (a), feuilles séchées (b), chromatogramme sur couche mince (c), poil tecteur au microscope optique (d).

❖ Conditions de production

Les conditions de production de la drogue végétale sont également capitales pour la qualité des huiles essentielles, les plantes doivent être aussi saines que possible.

On distingue tout d'abord les plantes selon qu'elles sont cultivées ou sauvages (dites « de cueillette »). Dans les deux cas, le producteur doit s'assurer de la qualité de l'environnement dans lequel la plante a poussé : absence de pollution, usage raisonné des pesticides, respect de la ressource naturelle et de l'habitat... Un maximum d'informations devra être apporté concernant le lieu et les conditions de récolte (altitude, nature du sol), la saison et la période du cycle végétatif de la plante (par exemple la floraison pour les Lamiaceae), les conditions de stockage ainsi que les éventuels traitements appliqués à la plante avant l'extraction (séchage, fragmentation). Si c'est souvent le cas, les plantes ne sont pas toujours utilisées à l'état frais ; de bonnes pratiques de séchage sont alors indispensables pour préserver la drogue végétale des dégradations enzymatiques. Celui-ci doit être rapide et se faire sans chaleur excessive. C'est par exemple le cas du giroflier (*Syzygium aromaticum* L.) dont le bouton floral (clou de girofle) doit être séché avant d'être distillé.

La connaissance de l'origine géographique de la plante et donc de l'huile essentielle qui en est issue est primordiale pour la traçabilité et pour contrer d'éventuelles fraudes, volontaires ou non. Par exemple, certains recherchent un substitut au bois de santal poussant dans l'est indien pour la production d'une huile essentielle plus facilement disponible et moins chère. Braun et *al.* ont étudié la composition d'huiles essentielles de bois de santal de différents pays et ont ainsi montré que celle venant de Nouvelle-Calédonie a une composition et des caractéristiques similaires à celle venant d'Inde, ce qui n'est pas le cas de celle venant de l'Ouest Australien [49].

Les bonnes pratiques agricoles qui s'appliquent aux producteurs imposent la production d'une matière première végétale exempte d'impuretés : terre, poussière, souillures, infection fongiques, contaminations animales ou de pourritures. [48]

❖ Partie de la plante utilisée

Nous avons expliqué que l'identification de la plante est une étape indispensable quelle que soit l'utilisation ou l'étude future qui sera faite, notamment pour écarter le risque d'erreur ou de fraude ainsi que pour assurer une bonne traçabilité de l'extrait. Pour ce faire, il est

important de connaître l'espèce exacte que l'on étudie, mais également la partie de la plante (ou organe producteur) qui a été utilisée.

Nous avons également expliqué dans un chapitre précédent que les huiles essentielles étaient produites par des cellules sécrétrices, isolées ou regroupées dans diverses structures. Elles sont généralement stockées à proximité des cellules productrices. Mais ces cellules sont inégalement réparties dans la plante. De ce fait, la partie de la plante utilisée pour l'extraction de l'huile essentielle influe sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait. Il convient donc de préciser de quelle partie de la plante est issue l'huile essentielle. Le bigaradier (*Citrus aurantium* L.) constitue un très bon exemple de ces différences :

- Les feuilles et les jeunes fruits donnent après distillation l'huile essentielle de petit grain bigarade, riche en acétate de linalyle.
- Les fleurs fournissent par distillation celle de néroli bigarade, contenant majoritairement du linalol.
- Le péricarpe des fruits donne par simple expression à froid une essence riche en limonène.



Figure 13 : Photographie d'un bigaradier portant des fleurs et des fruits en Crète [50].

❖ Chémotype

Pour une même espèce, une même partie de plante utilisée et des individus morphologiquement identiques, il est possible d'obtenir des huiles essentielles de compositions différentes, sans constituer de sous-espèce ou de variétés nouvelles. Il s'agit des chémotypes ou race chimique, qu'il faut systématiquement identifier et signaler. Ce chémotype, généralement désigné par son ou ses constituants principaux, est signalé par les lettres « ct ». Cette identification est d'autant plus importante qu'une même espèce peut donner des huiles essentielles aux propriétés très différentes mais dont la toxicité est également très variable. Citons l'exemple du thym dont pas moins de huit chémotypes ont été identifiés : *Thymus vulgaris* L. ct thymol, ct carvacrol, ct linalol, ct géraniol, ct thuyanol, ct α -terpinéol, ct p-cymène et ct cinéole.

L'annexe présente des exemples d'huiles essentielles fréquemment rencontrées et pour lesquelles il existe un risque de confusion lié à l'existence de plusieurs chémotypes.

3.4.2. Relatifs à l'huile essentielle

❖ Méthode d'extraction

Le choix de la méthode d'extraction dépend essentiellement de la drogue végétale, de son état, de ses caractéristiques. Cependant, le coût parfois élevé de certaines techniques d'extraction ainsi que les modifications indésirables de la qualité de l'huile essentielle peuvent également influencer le choix de la méthode.

Ce choix conditionne un grand nombre de caractéristiques de l'huile essentielle : sa viscosité, sa couleur, sa solubilité, sa volatilité mais aussi son enrichissement ou son appauvrissement en certains constituants [48].

Le producteur d'huile essentielle devra donc choisir une méthode offrant à la fois une grande qualité d'huile essentielle et un coût de production modéré.

❖ Caractéristiques physico-chimiques

Différents tests étudiant les caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles permettent notamment d'en vérifier la qualité et les éventuelles impuretés.

Les huiles essentielles ont la capacité de dévier la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire étant très variable d'une huile essentielle à une autre, c'est un bon indice de pureté d'une huile essentielle. Chaque huile possède également son propre indice de réfraction, ce qui en fait aussi un critère d'étude.

Selon les normes (AFNOR, ISO, Pharmacopée Européenne ou Française), d'autres essais peuvent être demandés [6] :

- Examens organoleptiques : aspect, viscosité, couleur, odeur, goût.
Les caractères organoleptiques sont très sensibles à l'oxydation que subissent les huiles essentielles en vieillissant.
- Examens physiques : densité, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, miscibilité à l'éthanol à 80%, inflammabilité.
- Examens chimiques : indice d'acide, détermination d'ester avant et après acétylation, durée de saponification.

❖ Identification et chromatographie

Selon les normes suivies, l'analyse d'une huile essentielle, l'identification de ses constituants, la recherche d'éventuelles falsifications peuvent se faire par différentes techniques comme la chromatographie sur couche mince ou en phase gazeuse.

Le profil chromatographique (par CPG) d'une huile essentielle réalisé dans des conditions précises (choix de la colonne, du mode d'injection, du détecteur...) permet d'obtenir une estimation reproductible de la concentration de certains composés caractéristiques de l'échantillon par la méthode de normalisation. La réalisation d'une chromatographie est le seul moyen d'identifier les chémotypes.

Cependant, cette estimation, basée sur les pourcentages relatifs des aires des pics des constituants, ne constitue pas un vrai dosage de chacun des constituants. Pour obtenir la composition précise d'un échantillon, il faut employer la méthode d'étalonnage nécessitant l'injection d'une solution de référence contenant chacun des constituants à une concentration connue [48].

❖ Conditions de conservation et de stockage

Le stockage est une étape critique du parcours d'une huile essentielle qu'il convient de ne pas négliger. En effet, ce sont des produits relativement instables qui peuvent être

considérablement transformés pendant le stockage si les conditions ne sont pas optimales, particulièrement lorsque celui-ci s'inscrit dans la durée.

Les possibilités de dégradations sont nombreuses et facilement mises en évidence par l'étude des caractéristiques organoleptiques et physico-chimiques évoquées précédemment dans ce chapitre. Les conséquences de ces dégradations sont très variables puisqu'une multitude de molécules se transforment et le profil chromatographique change peu à peu, ainsi que les propriétés et le degré de toxicité du produit.

Chaque acteur de la chaîne, du producteur au revendeur et même à l'acheteur doit avoir connaissance de l'importance des conditions de conservations de l'huile essentielle et adapter ses pratiques.

Une huile essentielle se conserve dans un contenant propre et sec en aluminium vernissé, acier inoxydable ou en verre teinté de manière à le protéger de la lumière. Ce contenant doit être étanche et permettre de limiter le contact avec l'air (il est possible d'utiliser un gaz inerte ou de l'azote), d'où l'intérêt de remplir intégralement le flacon avec l'huile essentielle. Le stockage doit se faire à l'abri de la lumière et de chaleur. Ces exigences s'appliquent tant au stockage chez le producteur qu'au conditionnement utilisé pour la vente au détail.

L'utilisation de contenants en plastique parfois constatée est à éviter en raison du risque d'interactions entre le produit et la matière plastique [46] [48].

3.4.3. Selon la Pharmacopée Européenne

La neuvième édition de la Pharmacopée Européenne contient une monographie générale des huiles essentielles qui fait référence [1].

Elle indique :

- les procédés d'extractions reconnus : entraînement à la vapeur d'eau, distillation sèche et procédé mécanique (expression à froid). Elle précise qu'un antioxydant approprié peut être ajouté à l'huile essentielle si nécessaire.
- Les traitements ultérieurs que peut subir l'huile essentielle : elle peut être « *déterpénée* », « *déterpénée et désesquiterpénée* », « *rectifiée* » ou encore « *privée de x* »
- l'intérêt de la caractérisation de l'aspect et de l'odeur de l'huile essentielle.

- les huiles essentielles doivent prioritairement être identifiées en réalisant une chromatographie en phase gazeuse et, à défaut, par d'autres essais déterminés (par exemple la chromatographie sur couche mince).
- les essais généraux à effectuer : densité, indice de réfraction, angle de rotation et huiles grasses et huiles essentielles résinifiées.
- des essais supplémentaires pouvant se montrer nécessaires : point de solidification, indice d'acide, indice de peroxyde, esters étranger, résidu d'évaporation, eau, solubilité dans l'alcool et recherche de falsification.
- les conditions de conservations à respecter : récipient étanche, bien rempli et entreposé à l'abri de la lumière.
- les règles concernant l'étiquetage : il doit indiquer le nom scientifique de la matière première végétale, le type d'huile essentielle et/ou le chémotype, la méthode de production, le nom et la concentration d'un éventuel antioxydant ajouté ainsi que les étapes de traitement additionnelles s'il y en a.

3.4.4. Critères de qualité « économique »

Les utilisateurs d'huiles essentielles et plantes aromatiques fixent d'autres critères de qualité, propres à leurs domaines d'application. Ainsi lorsque l'huile essentielle est destinée à être utilisée en aromathérapie, on s'intéresse principalement à la teneur en essence de la plante ainsi qu'à sa composition chimique. Les parfumeurs recherchent plutôt la reproductibilité et la fidélité du produit par rapport à une odeur définie pour la plante. Les mêmes plantes utilisées comme épices ou herbes culinaires doivent avoir un bon rendement en masse végétale, une bonne résistance aux maladies, une certaine qualité esthétique ainsi que des propriétés organoleptiques immédiates de qualité.

Le marché des huiles essentielles étant de plus en plus concurrentiel, certains laboratoires apposent des labels de qualité sur leurs emballages. Cependant, certains de ces labels, sans valeur légale car auto-attribués ou attribués en dehors de tout contrôle par un organisme indépendant, ne sont que des outils marketing. La plupart de ces labels récompensent l'agriculture biologique et la vérification de la composition chimique de l'huile essentielle. S'il n'existe pas de raison de douter de leur sérieux et de leur valeur, il est important de garder

un esprit critique sur les gages qualités attribués par les laboratoires eux-mêmes. On retrouve entre autre les labels HECT (Huile Essentielle Chémotypée), HEBBD (Huile Essentielle Botaniquement et Biochimiquement Définie) et HESD (Huile Essentielle Scientifiquement Définie). Les labels AB (Agriculture Biologique) et Écocert sont les seuls à faire l'objet de contrôles systématiques par des organismes de certification agréés (Figure 14).



Figure 14 : Exemple de labels indiquant la qualité des huiles essentielles: Agriculture Biologique (a), Ecocert (b), HECT (c), HEBBD (d)

4. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique d'une huile essentielle dépend d'un grand nombre de facteurs. Certains sont liés aux opérations de traitement imposées pour l'extraction, mais la composition chimique de l'huile essentielle dépend principalement de la composition de l'essence produite par la plante, celle-ci étant fonction de facteurs environnementaux mais avant tout du patrimoine génétique de la plante.

Tandis que la présence ou l'absence d'un constituant chimique à tout stade de croissance est exclusivement déterminée par le patrimoine génétique de la plante, sa concentration est régie à la fois par la génétique et des facteurs environnementaux.

Plusieurs milliers de molécules sont susceptibles d'être retrouvées dans les huiles essentielles. Une huile essentielle renferme à elle seule plusieurs dizaines, parfois centaines, de composés chimiques différents, dans des proportions très variables. À l'inverse, certaines huiles essentielles contiennent une molécule presque pure, rendant anecdotique la présence des autres composants. C'est par exemple le cas avec la gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens* L.) qui contient jusqu'à plus de 99% de salicylate de méthyle.

Rappelons que la composition chimique de l'huile essentielle est le reflet de celle de l'essence à travers le procédé d'extraction. Celle-ci contient donc des molécules synthétisées naturellement par la plante ainsi que le produit de leur réarrangement pendant l'extraction.

4.1. Matériel et méthodes d'étude

Les huiles essentielles sont composées de plusieurs dizaines, voire centaines, de composés différents. Leurs propriétés étant étroitement liées à leur composition chimique, l'intérêt de la connaître avec le plus de précision possible paraît évident. Les progrès des méthodes analytiques permettent aujourd'hui d'identifier un grand nombre de composants de manière relativement simple et rapide, ce qui offre la possibilité de contrôler que l'échantillon a bien le profil chimique attendu, mais également d'étudier les relations structure-activité qui existent au sein de l'huile essentielle.

Il existe plusieurs méthodes analytiques rendant possible l'étude de la composition chimique d'un échantillon, certaines sont plus adaptées à la séparation des composants des extraits aromatiques.

La pharmacopée française compte neuf monographies d'huiles essentielles, toutes recommandent, pour le contrôle de l'échantillon, la réalisation d'une chromatographie en phase gazeuse (avec détecteur à ionisation de flamme) et d'une chromatographie sur couche mince.

Si la chromatographie en phase gazeuse (CPG) s'est imposée comme méthode de référence dans l'étude des huiles essentielles, nous verrons également l'intérêt que présente la chromatographie sur couche mince (CCM).

4.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse par séparation des composés gazeux ou vaporisables par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'examen de mélanges pouvant être très complexes et dont les constituants diffèrent tant par leur nature que par leur volatilité [51], ce qui en fait la méthode de prédilection pour l'analyse des constituants volatils dans les extraits aromatiques.

La CPG s'est rendue indispensable pour son coût acceptable, ses possibilités d'automatisation, sa robustesse, sa reproductibilité et sa modulabilité [4].

Cette méthode repose sur le principe de la chromatographie de partage ; la phase stationnaire est un liquide non volatil sur un support inerte, la phase mobile est constituée d'un gaz inerte (par exemple H₂, N₂, He, Ar...). La séparation se fait en fonction de l'affinité des composés volatiles pour chacune des deux phases [24].

La CPG permet également une étude quantitative de la composition chimique d'un échantillon. Il existe pour cela différentes méthodes [4] : la normalisation interne, l'étalonnage externe, l'étalonnage interne et la méthode des ajouts dosés. Le choix de la méthode à utiliser se fera principalement en fonction de sa rapidité et simplicité ainsi que par la précision recherchée dans l'analyse. D'autres paramètres peuvent entrer en ligne de compte comme la quantité d'échantillon à disposition ou encore la disponibilité d'un éventuel étalon en quantité et qualité nécessaire.

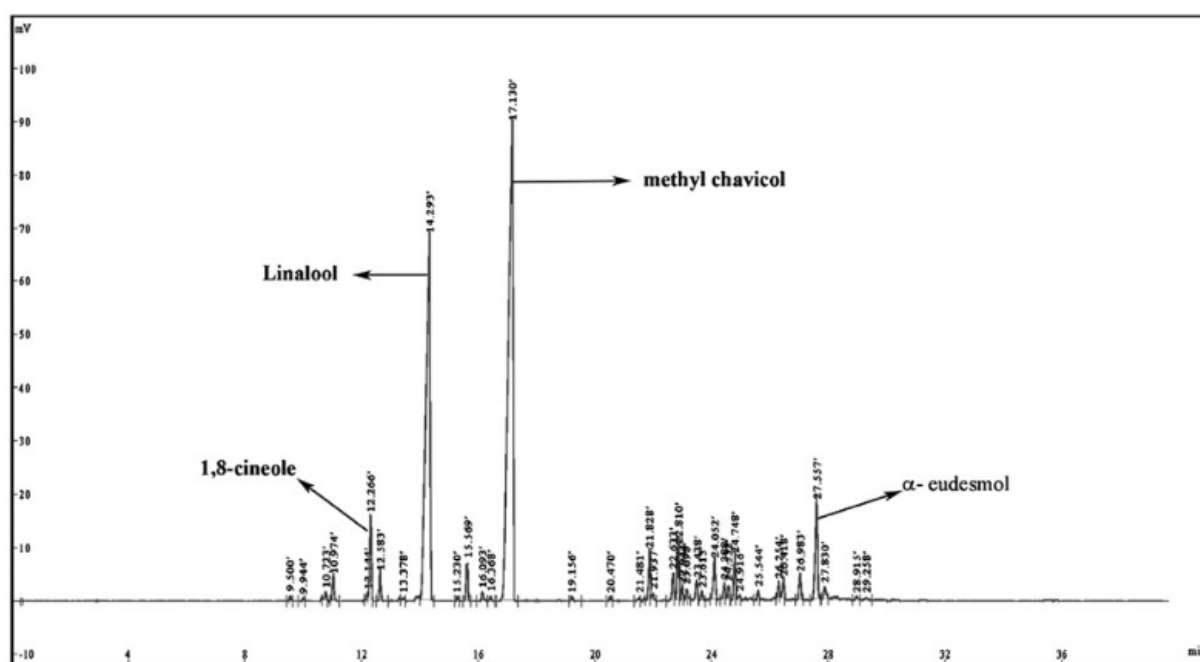


Figure 15 : Illustration d'un chromatogramme d'huile essentielle de *Ocimum basilicum var purpurascens* L. , obtenu par CPG couplée à un détecteur à ionisation de flamme [52].

4.1.2. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une méthode analytique complémentaire de la CPG, intéressante par sa simplicité et sa modulabilité. Elle autorise également une analyse sans chauffage et permet donc d'éviter d'éventuelles dégradations qu'il entrainerait.

Dans la CCM, le support utilisé est une plaque en verre ou en aluminium sur laquelle est déposée une fine couche d'un absorbant (par exemple la silice) qui joue le rôle de phase stationnaire et sur laquelle l'échantillon sera déposé. La partie inférieure de la plaque est immergée dans un solvant (phase mobile) qui remonte par capillarité le long de la plaque entraînant les constituants de l'échantillon à des vitesses différentes. Le traitement de la plaque après séchage par un révélateur permet de mettre en évidence les composés séparés qui formeront de petites taches visibles (à la lumière naturelle ou aux ultra-violets), et ainsi de réaliser une analyse qualitative à l'œil nu. L'intérêt de la chromatographie sur couche mince réside dans le très grand nombre de révélateurs pouvant lui être appliqués, permettant de mettre en évidence un très grand nombre de produits dans les échantillons.

Aujourd'hui, la méthode s'est perfectionnée et on parle de chromatographie sur couche mince de haute performance (HPTLC, illustrée dans la figure 16). Son automatisation la rend très rapide, répétable et reproductible. Elle permet maintenant des études tant qualitatives que quantitatives et permet même la purification de composés. D'une manière générale, l'adaptation de cette méthode aux technologies actuelles a grandement augmenté sa résolution, bien qu'elle reste inférieure à celle de la CPG.

La CCM, et sa version améliorée que représente la HPTLC, sont des méthodes parfaitement adaptées aux huiles essentielles, notamment pour la comparaison de deux huiles d'origines différentes ou mettre rapidement en évidence une adultération.

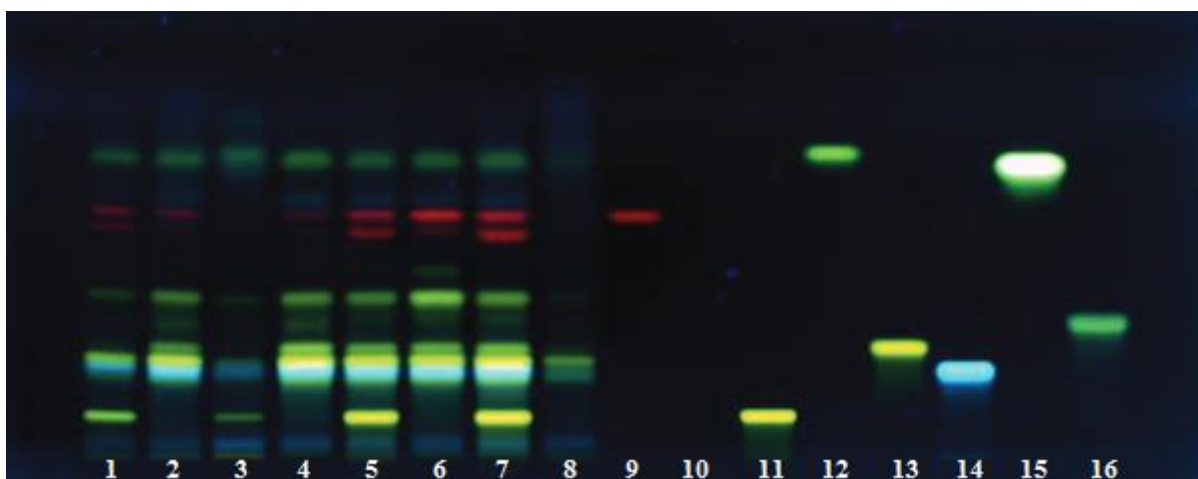


Figure 16 : Illustration d'une HPTLC : Comparaison d'extraits de millepertuis (*Hypericum perforatum* L.) issus de différentes régions d'Italie (1 à 8) à différents témoins: 9-hypericine, 10-hyperoside, 11-rutine, 12-quercetine, 13-isoquercetine, 14-acide chlorogénique, 15-lutéoline, 16-apigénine [53].

4.2. Pharmacognosie

Les plantes, comme tous les organismes vivants, utilisent des molécules organiques pour vivre et se développer. Celles-ci leur fournissent l'énergie nécessaire et les « matériaux de construction » issus de leur métabolisme.

On distingue métabolisme primaire et métabolisme secondaire. Le métabolisme primaire, universel dans le monde animal et végétal, fournit les éléments de base à la vie : protéides, glucides, lipides et acides nucléiques. Ces composés sont également la base du métabolisme secondaire. Ces molécules n'ont que peu d'intérêt dans l'étude des huiles essentielles bien qu'on y retrouve parfois certains produits de la dégradation des métabolites primaires [12].

Le métabolisme secondaire apporte des molécules de distribution plus limitée, qui servent à l'adaptation de la plante à son environnement. C'est du métabolisme secondaire que sont issus les composés présents dans les huiles essentielles. Ces composés organiques volatils (COV) représentent environ 1% des métabolites secondaires. On estime qu'environ mille COV différents sont fréquemment rencontrés dans les huiles essentielles.

Tous les végétaux terrestres ont la capacité de produire des COV. Certains se retrouvent chez toutes les espèces (salicylate de méthyle, jasmonate de méthyle), d'autres chez la plupart d'entre elles (linalol), mais d'autres sont spécifiques à certains groupes (isoleptospermone

d'*Eucalyptus grandis* Hills ex maiden). Une espèce est considérée « à huile essentielle » dès qu'elle possède des structures anatomiques permettant le stockage des COV [4].

On différencie généralement les composants des huiles essentielles en trois groupes correspondants à leurs voies de synthèse : les deux principales concernent les terpénoïdes (les plus nombreux) et les phénylpropanoïdes ; elles ont pour point de départ des précurseurs totalement différents. Une troisième voie donne naissance aux dérivés des acides gras [54] [55] (Figure 17).

La localisation intracellulaire de la synthèse des COV n'est pas toujours parfaitement identifiée. Celle-ci semble cependant se faire dans de nombreuses structures au sein des cellules [23].

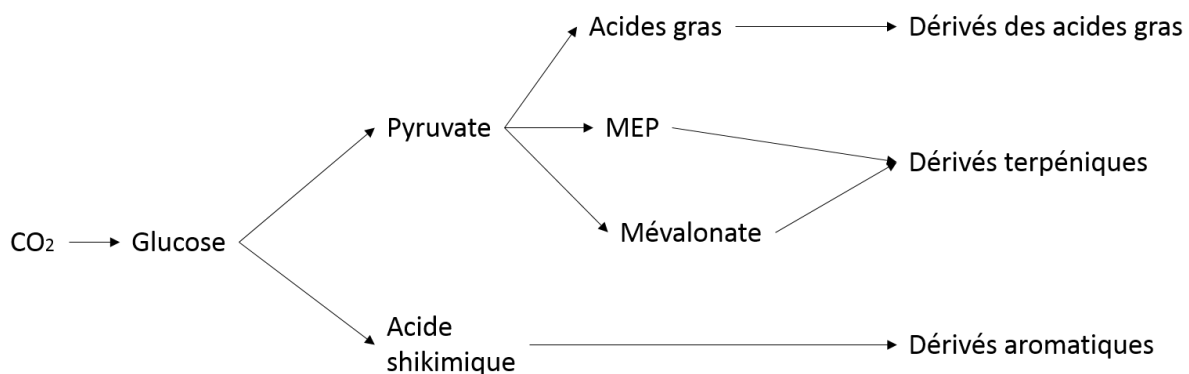


Figure 17 : voies de synthèse des principaux composés organiques volatiles.

MEP = 2-C-méthyl-derythritol-4-phosphate. (D'après [23])

Les constituants des huiles essentielles comprennent les hydrocarbures ainsi que leurs dérivés oxygénés, mais également des composés contenant de l'azote et du soufre, ces derniers sont souvent spécifiques à certaines espèces ou genres [20].

4.2.1. Composés terpéniques

Les terpénoïdes forment un vaste groupe de produits naturels. Leurs structures sont très variables mais tous sont issus de l'assemblage de sous-unités isopréniques, issues du métabolisme du glucose. Leur classification est basée sur le nombre d'unités isoprène

(molécule pentacarbonée) qui les compose : hémiterpènes (C_5), monoterpènes (C_{10}), sesquiterpènes (C_{15}), diterpènes (C_{20}), sesterpènes (C_{25}), triterpènes (C_{30}), caroténoïdes (C_{40}) et les polyisoprènes (C_n).

En général, seuls les molécules de poids moléculaire faible, c'est-à-dire comprenant de 10 à 20 atomes de carbones, sont présents dans les huiles essentielles. Les composés plus lourds sont en effets difficilement entraînés lors de l'extraction.

On compte plus de 30000 terpènes différents, ce qui en fait le plus grand groupe de produits naturels connu [56]. Le mot « terpène » vient de la térébenthine, oléorésine issue notamment de plantes du genre *Pinus* et qui contient certains hydrocarbures initialement nommés « terpènes », nom qui sera conservé pour désigner les molécules de structures voisines par la suite [57].

Ce groupe est un ensemble de molécules de structures très variées, allant de simples chaines carbonées jusqu'à des agencements cycliques complexes, et dont les rôles sont tout aussi hétéroclites. Cependant, l'ensemble de ces molécules ont un point commun, elles sont toutes issues de la condensation de sous-unités isoprène (C_5H_8). Les monoterpènes sont de loin les plus représentés, suivis des sesquiterpènes [56].

4.2.1.1. Le motif isoprénique

Il est clairement établi que les terpènes sont synthétisés à partir d'unités pentacarbonées : l'isopentenyl pyrophosphate (IPP) et son isomère, le diméthylallyl pyrophosphate (DMAPP).

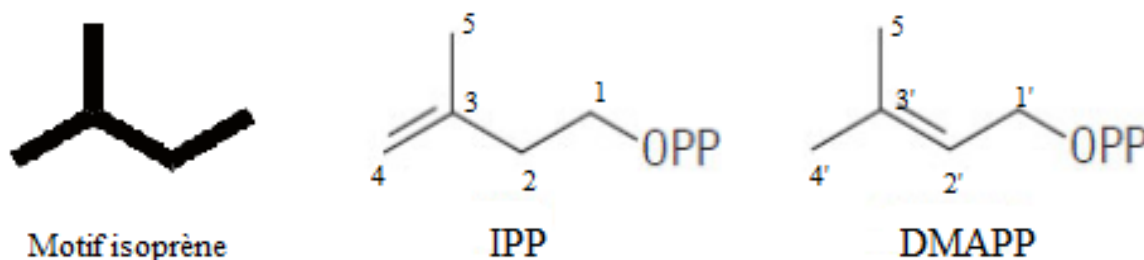


Figure 18 : Représentation de l'IPP et du DMAPP

La voie du mévalonate (Figure 19), ou voie de l'acide mévalonique, est la voie de biosynthèse de l'IPP que l'on retrouve à la fois chez les végétaux et chez les animaux.

Au point de départ de cette voie de synthèse, trois molécules d'acétyl-CoA sont condensées sous l'action de l'acétyl-CoA thiolase (1). La molécule formée est transformée (2) en 3-hydroxy-3-méthylglutarylcoenzyme A (HMG-CoA), qui subit lui-même une conversion pour devenir l'acide 3R-mévalonique (MVA) en deux étapes (3) (4). Le MVA subit ensuite une phosphorylation en deux temps pour donner l'acide mévalonique-5-diphosphate. Celui-ci donne naissance à l'IPP après décarboxylation et déshydratation. Pour finir, l'action d'une isomérase aboutit à la formation du DMAPP [58].

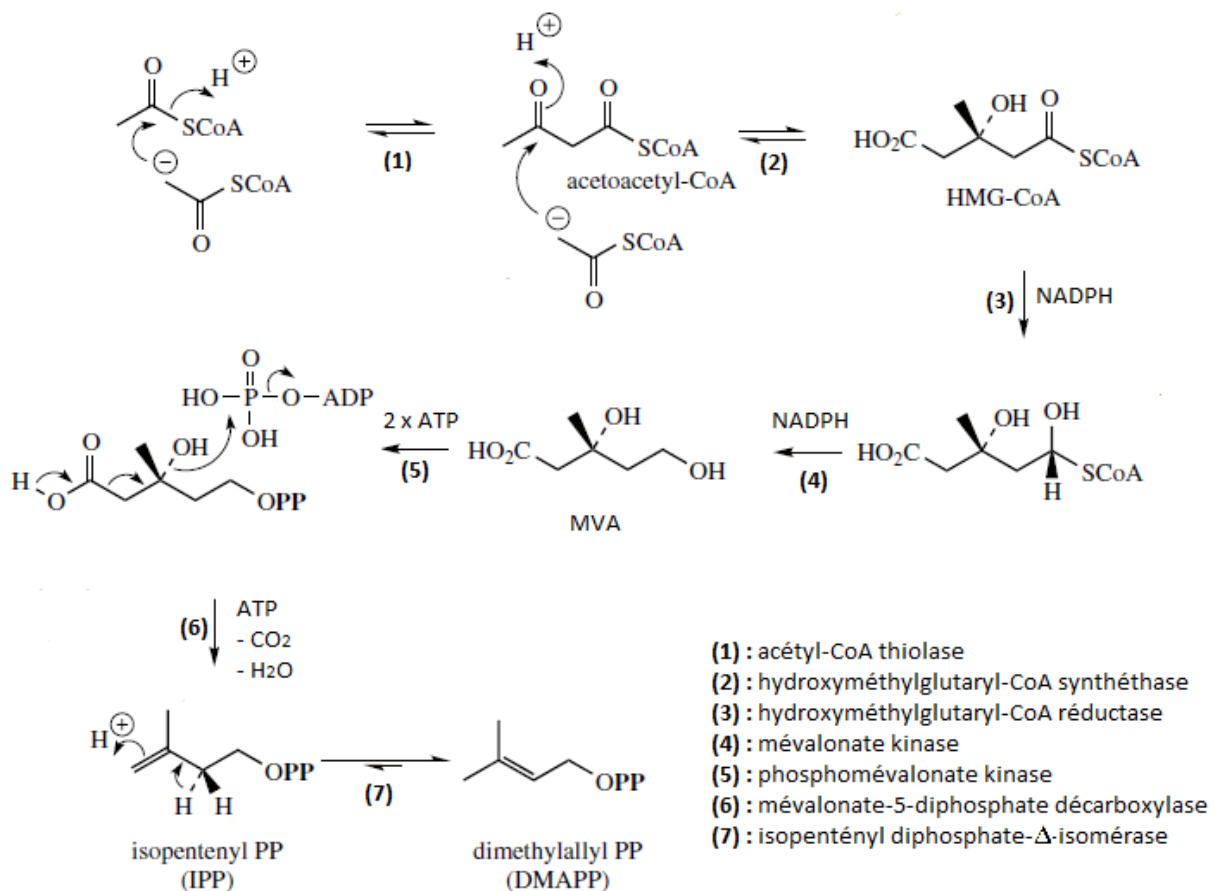


Figure 19 : Formation du motif isoprénique par la voie du mévalonate (d'après [58])

Plus récemment, une nouvelle voie de synthèse chez les végétaux, indépendante du mévalonate, a été décrite par l'équipe de Rohmer, mettant fin à l'idée d'un voie universelle de synthèse des terpènes via le mévalonate. Elle est dite voie du 1-désoxy-D-xylulose-5-phosphate (DOXP ou désoxyxylulose phosphate) ou voie mévalonate-indépendante [55].

Cette voie de synthèse serait même plus largement utilisée par les végétaux que la voie du mévalonate [58].

Cette voie de synthèse (Figure 20) commence par la formation de DOXP catalysée par la DOXP synthase à partir de l'acide pyruvique et du glycéraldéhyde-3-P (condensation dépendante de la thiamine PP). Le DOXP subit ensuite un réarrangement de sa chaîne carbonée couplé à une réduction et forme le 2-C-méthyl-derythritol-4-phosphate (MEP) sous l'action de la DOXP réducto-isomérase. Le MEP contient le même squelette carboné que l'IPP mais l'ensemble des réactions qui y conduisent ne sont pas encore bien identifiées. Il reste également à déterminer si le DMAPP formé provient de l'isomérisation de l'IPP ou s'il est formé de manière indépendante [55] [58].

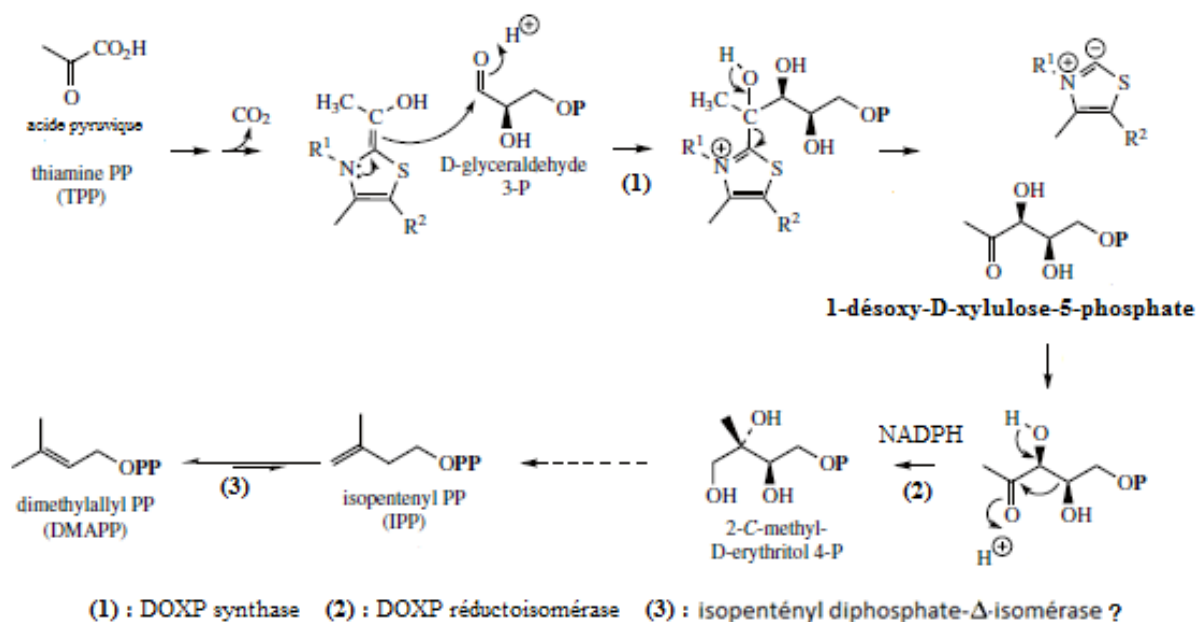


Figure 20 : Formation du motif isoprénique par la voie du désoxyxylulose phosphate (d'après [58])

Les animaux semblent dépourvus de la voie du DOXP, ce qui impliquerait qu'ils n'utilisent que la voie du mévalonate. Les végétaux sont capables d'utiliser les deux voies, souvent en même temps mais pas au même endroit. En effet, les enzymes de la voie du mévalonate sont localisées dans le cytosol, alors que les enzymes de la voie de désoxyxylulose phosphate sont retrouvées dans les chloroplastes. De ce fait, on peut imaginer que les stéroïdes, triterpénoïdes et sesquiterpénoïdes (produits cytosoliques) sont formés par la voie du mévalonate, tandis que

la plupart des autres terpénoïdes, formées dans les chloroplastes, sont des produits de la voie du désoxyxylulose phosphate. Cependant, il existe des contre-exemples dans lesquels les deux voies peuvent participer à la formation d'une même molécule. Il existerait également un mécanisme de transport de l'IPP entre le cytosol et le chloroplaste mais celui-ci n'a pas encore été identifié [4] [54] [58].

Il existe peu d'étude encore sur le sujet mais la régulation de chacune des deux voies semble pouvoir se faire au niveau d'une seule enzyme : l'hydroxyméthylglutaryl-CoA réductase pour la voie du mévalonate, et la DOXP synthase pour la voie du désoxyxylulose phosphate [4].

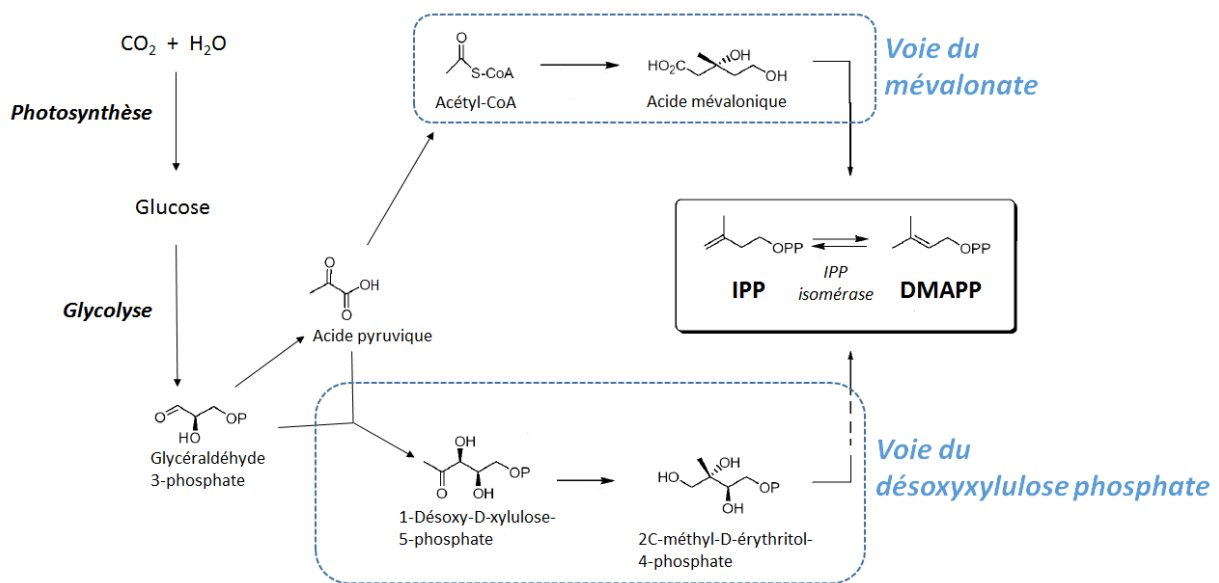


Figure 21 : Schéma simplifié des voies de synthèse de l'IPP et du DMAPP

4.2.1.2. Condensation des motifs isopréniques

La formation des terpénoïdes commence par une unité de DMAPP sur laquelle des molécules d'IPP viennent se fixer successivement pour former les précurseurs des différentes lignées (Figure 22).

L'allongement de la chaîne est catalysé par des prényl-transférases. L'addition du DMAPP sur la liaison insaturée de l'IPP se fait par une GPP synthase (liaison 1'-4) et conduit au pyrophosphate de géranyle (GPP), précurseur des monoterpènes (C_{10}). La réaction implique

l'ionisation du pyrophosphate d'allyle et le départ de son groupe pyrophosphate qui permet l'attaque électrophile du carbocation allylique formé sur la double liaison de l'IPP. Le processus s'accompagne d'une déprotonation de l'IPP, conduisant à la formation d'une double liaison *trans*. Cette réaction de prénylation peut être suivie de l'addition de l'IPP sur le GPP par la FPP synthase, formant alors le pyrophosphate de farnésyle (FPP), précurseur des sesquiterpènes (C₁₅). Une condensation de l'IPP sur le FPP par la GGPP synthase mène au pyrophosphate de géranylgeranyle (GGPP), précurseur des diterpènes (C₂₀) [4] [24] [59].

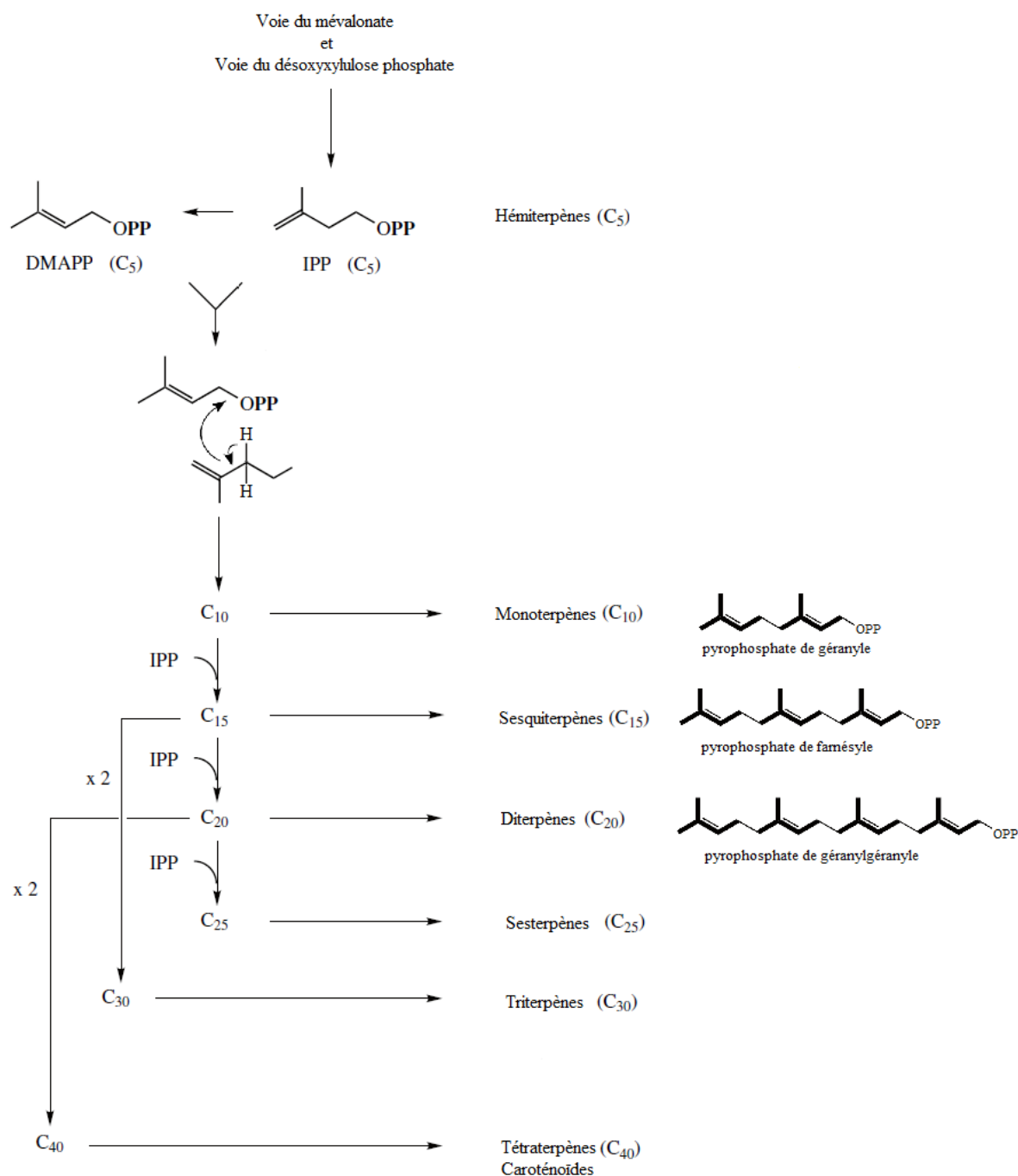


Figure 22 : Voies de synthèse et condensation des motifs isopréniques (d'après [53])

4.2.1.3. Hémiterpènes

Une cinquantaine d'hémiterpènes sont connus. Ils sont représentés par des alcools, des esters ou encore des aldéhydes mais ils restent généralement minoritaires dans les huiles essentielles. Cette famille de terpènes est obtenue par des transformations secondaires intervenant directement sur l'IPP et le DMAPP.

On retrouve dans cette famille l'isoprène, produit par de nombreuses espèces, principalement des arbres. Il se forme par la perte d'un proton sur le cation allylique dérivant du DMAPP.

Le composé hémiterpénique oxydé le plus fréquent est le préinol (3-méthyl-3-butène-2-ol), présent notamment dans l'huile essentielle d'ylang-ylang [56] [58].

4.2.1.4. Monoterpènes

La condensation par une liaison 1'-4 d'un IPP et d'un DMAPP aboutit à la formation du pyrophosphate de géranyle, le précurseur des monoterpènes (C₁₀). Le GPP peut subir des réactions de cyclisation et/ou de fonctionnalisation mettant en jeu diverses enzymes spécifiques et donnant naissance à un nombre remarquable de structures monoterpéniques possibles. Les monoterpènes peuvent donc être acycliques, mono-, bi- voire tricycliques et peuvent être à l'origine d'alcools, esters, phénols, cétones, lactones, aldéhydes ou encore d'oxydes.

Au total, on estime à environ 1500 le nombre de monoterpènes connus, mais tous ne sont pas présents dans les huiles essentielles [57] [60].

Les monoterpènes acycliques sont de structures simples dans lesquelles on visualise aisément l'assemblage « tête-queue » des unités isoprènes, comme dans le β -ocimène (Figure 23). On peut également citer dans cette catégorie des composés fréquemment rencontrés dans les huiles essentielles : géraniol, linalol ou citronellol.

Les monoterpènes monocycliques sont les plus nombreux [56]. Ils se forment par une réaction en plusieurs étapes mettant en jeu des monoterpène cyclases. Ils ont cependant tous un même intermédiaire de formation : le cation α -terpinyl, et tous dérivent du squelette p-menthane issu de la cyclisation de monoterpènes acycliques réguliers. Donnons comme exemples de

représentants le limonène, l' α -terpinène, le β -terpinène, le γ -terpinène et également le terpinolène. Certains composés de ce groupe présentent un cycle benzénique et sont appelés monoterpènes aromatiques. Ils sont courants dans les huiles essentielles et sont souvent signes d'une activité biologique de l'huile essentielle [56]. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le cycle porte une fonction hydroxyle, formant un phénol. Le p-cymène est un monoterpène aromatique fréquent dans les huiles essentielles, de même que deux de ses dérivés hydroxylés : le thymol et le carvacrol connus pour leur activité antimicrobienne puissante.

Les monoterpènes bicycliques sont formés par une nouvelle réaction de cyclisation sur des monoterpènes monocycliques. Il existe plusieurs structures bicycliques dont ils peuvent dériver : bornane, carane, camphane, fenchane, pinane et thujane. Certains de ces squelettes sont obtenus à partir du cation α -terpinyl, ce sont ceux correspondant aux types bornane, camphane, fenchane et pinane. Ce dernier donne notamment naissance à l' α -pinène et au β -pinène, constituants importants de l'huile essentielle de pin aux propriétés antiseptiques. Le squelette thujane est obtenu via le cation terpinèn-4-yl ou le cation sabinyl. Il donne naissance par exemple à l' α - et à la β -thujone, très convulsivante et pouvant entraîner des hallucinations. La thujone est par exemple présente dans l'armoise (*Artemisia vulgaris* L.) et dans l'absinthe (*Artemisia absinthium* L.).

Le 1,8-cinéole, le 1,4-cinéole et l'ascaridol sont d'autres représentants importants des monoterpènes bicycliques.

Les structures tricycliques sont rares parmi les monoterpènes. On peut citer comme exemple le tricyclène.

Il existe également des monoterpènes dits irréguliers car ne dérivant pas d'une condensation 1'-4 de l'IPP et du DMAPP [56] [58].

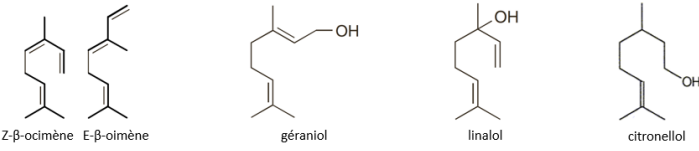
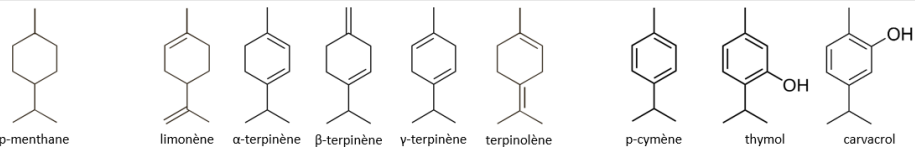
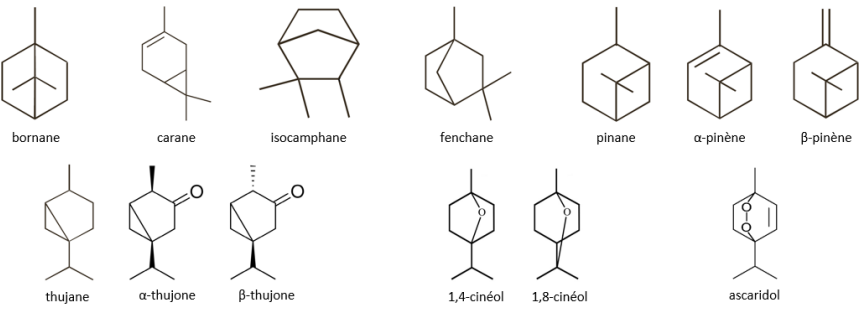

Structures acycliques	 Z-β-ocimène E-β-ocimène géranol linalol citronellol
Structures monocycliques	 p-menthane limonène α-terpinène β-terpinène γ-terpinène terpinolène p-cymène thymol carvacrol
Structures bicycliques	 bornane carane isocamphane fenchane pinane α-pinène β-pinène thujane α-thujone β-thujone 1,4-cinéol 1,8-cinéol ascaridol
Structures tricycliques	 tricyclène

Figure 23 : Diversité des monoterpènes

4.2.1.5. Sesquiterpènes

De la même manière que le GPP pour les monoterpènes, le pyrophosphate de farnésyle est le précurseur des sesquiterpènes (C_{15}). Il résulte de l'addition d'un IPP sur le pyrophosphate de géranyle [12]. Le FPP comporte trois doubles liaisons, ce qui ouvre plus de possibilités de cyclisation et plus d'opportunités de variations structurelles résultant de divers réarrangements, d'oxydations, de dégradation, etc. Les sesquiterpènes forment donc un groupe de composés structurellement diversifiés, mais dont tous les membres dérivent du FPP. Ce groupe comprend donc un nombre importants de structures différentes : plus de 120 squelettes identifiés pour plus de mille composés identifiés [24]. De nombreuses configurations sont possibles : linéaires, ramifiés, mono- bi- ou tricycliques.

Les sesquiterpènes sont, en termes de fréquence, le deuxième groupe le plus présent dans les huiles essentielles après les monoterpènes [56].

Parmi les sesquiterpènes acycliques, on peut citer le (E)-nérolidol présent dans plusieurs huiles essentielles commercialement importantes comme le néroli (fleurs de *Citrus aurantium* L.). Ce composé peut représenter jusqu'à 90% de certaines huiles essentielles.

Le farnésol, également un sesquiterpène acyclique, est un composé important de l'huile essentielle de fleurs de rose (*Rosa x damascena* Mill.) ou du bois de santal australien (*Santalum spicatum* A.DC.).

Des sesquiterpènes acycliques irréguliers (issus d'autres types d'assemblages) ont été identifiés chez des espèces du genre *Santolina* (Asteraceae).

Il existe également des sesquiterpènes comportant des cycles dans leurs structures. On retrouve dans les sesquiterpènes monocycliques l' α -bisabolène et ses dérivés oxydés, l' α et le β -bisabolol présents en grande quantité dans l'huile essentielle de camomille allemande (*Matricaria recutita* L.). Cette huile essentielle est également riche en chamazulène, du groupe des azulènes (sesquiterpènes bicycliques), donnant une coloration bleue caractéristique.

Le cédrène et le santalol sont des exemples de sesquiterpènes tricycliques.

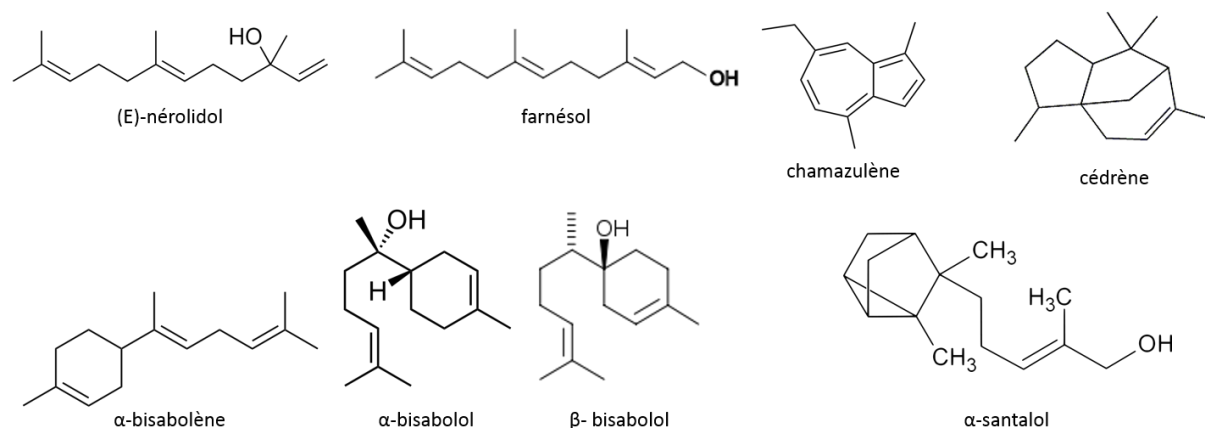


Figure 24: Diversité des sesquiterpènes

4.2.1.6. Diterpènes

Les diterpènes (C_{20}) sont des dérivés du géranylgeranyl-pyrophosphate (GGPP), issu de la condensation d'un IPP et d'un FPP et ce toujours en suivant le principe de l'arrangement tête-queue [58]. Les composés diterpéniques sont très communs dans les résines végétales mais ils

ne sont généralement présents dans les huiles essentielles qu'en faible quantité. Leur poids moléculaire plus élevé est en effet un frein à leur entraînement à la vapeur, ce qui explique en partie leur présence discrète dans les huiles essentielles. Il a été montré que leur teneur augmentait avec le temps de distillation. De même, l'utilisation du CO₂ supercritique plutôt que de l'hydrodistillation pour l'extraction augmente la concentration en diterpènes dans l'extrait obtenu [56].

Un des exemples les plus simples de diterpène acyclique mais également un des plus importants est le phytol, qui est à l'origine de la chaîne latérale de la chlorophylle. Il est donc très présent dans les plantes. Le substitut phytyle se retrouve également dans la vitamine K1 [58].

L'huile essentielle de camphrier (*Cinnamomum camphora* L.) contient un diterpène monocyclique : le camphorène (également appelé dimyrcène) dont plusieurs isomères existent.

On distingue au sein des diterpènes bicycliques deux groupes : les clérodanes et les labdanes auxquels appartient le sclaréol (molécule d'intérêt industriel, précurseur d'hémisynthèse d'un substitut à l'ambre gris des cachalots en parfumerie) que l'on retrouve dans la sauge sclarée (*Salvia sclarea* L.).

Il existe également des diterpènes tricycliques. Des composés tétracycliques et pentacycliques se retrouvent dans les huiles essentielles mais restent très minoritaires.

4.2.1.7. Sesterpènes

Les sesterpènes (C₂₅) ont pour précurseur le géranylarnésyle pyrophosphate (GFPP). Un nombre important de sesterpènes a été décrit, mais peu de modèles structuraux différents sont représentés [58]. Les sesterpènes sont relativement rares chez les végétaux supérieurs et se retrouvent principalement chez les champignons et les organismes marins [57].

4.2.1.8. Triterpènes et tétraterpènes

Contrairement aux composés décrits précédemment, les triterpènes (C_{30}) ne sont pas issus d'un nouvel allongement de la chaîne carbonée par addition d'une nouvelle molécule d'IPP mais ils sont formés par la condensation de deux molécules de FPP. Le précurseur des triterpènes qui en résulte est le squalène (Figure 25) [57].

La cyclisation du squalène, mettant en jeu un grand nombre de réactions possibles, aboutit à des squelettes précurseurs des triterpènes, et notamment des stérols. Environ 5000 triterpènes sont recensés dans la littérature scientifique. Ces molécules sont le plus souvent actives dans les cellules animales, à l'instar du cholestérol dont le rôle est très important dans le règne animal. Il existe quelques exemples dans le monde végétal [57].

Les tétraterpènes (C_{40}) ne comprennent qu'un seul groupe : les caroténoïdes dont plusieurs centaines de représentants sont connus. Leur squelette est formé à partir de deux molécules de GGPP, selon une séquence proche de celle des triterpènes. Le phytoène est le précurseur de tous les caroténoïdes.

La plupart des caroténoïdes jouent un rôle dans la photosynthèse (certains ont un rôle non photosynthétique chez les champignons et les bactéries). Ils contribuent aux colorations jaune, orange ou rouge des tissus végétaux. On retrouve ainsi le lycopène dans les fruits de la tomate (*Solanum lycopersicum* L.), le β -carotène dans la racine des carottes (*Daucus carota* L.) ou encore la capsanthine dans les fruits du poivron (*Capsicum annuum* L.). Cette caractéristique fait de certains d'entre eux des colorants alimentaires. Les caroténoïdes jouent également un important rôle d'agents antioxydants pour les plantes [58].

De par leurs poids moléculaires élevés, les tri- et tétraterpènes ne sont pratiquement pas présents dans les huiles essentielles. Le clivage des caroténoïdes par des mécanismes oxydatifs donne cependant naissance à des composés plus petits appelés apocaroténoïdes, que l'on retrouve parfois dans les huiles essentielles, en position minoritaire mais pouvant contribuer à son parfum. C'est le cas d'une cétone, la β -damascone que l'on trouve dans l'huile essentielle de rose de Damas (*Rosa x damascena* Mill.) [56].

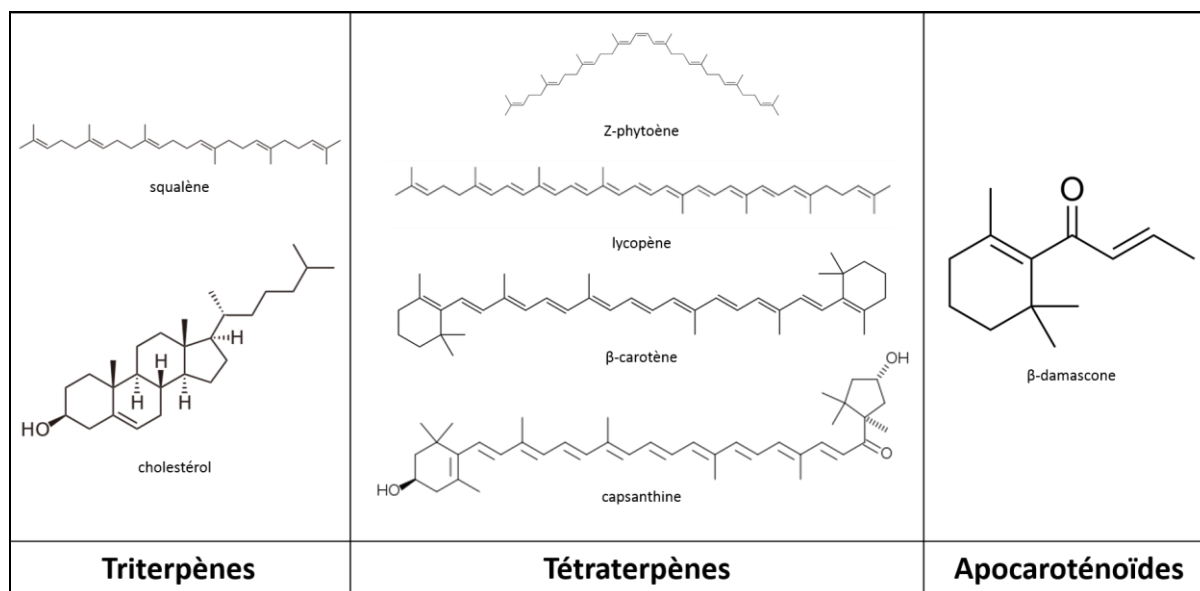


Figure 25: Exemple de structures tri- et tétraterpéniques et leurs dérivés

4.2.2. Composés phénylpropaniques

Les phénylpropanoïdes sont des composés volatiles issus de la voie de biosynthèse de l'acide shikimique. Cette voie que l'on retrouve chez les micro-organismes et les plantes est totalement absente dans le règne animal. Elle aboutit à plusieurs familles de composés (lignanes, tannoïdes, coumarines...) dont seulement une cinquantaine se retrouve dans les huiles essentielles [56].

Ces composés sont bien moins fréquents que les terpènes et se retrouvent généralement en plus petite quantité dans les huiles essentielles. Il existe cependant des exceptions, comme l'eugénol qui compte pour 70 à 90% de la composition de l'huile essentielle de clou de girofle (*Syzygium aromaticum* L.). Beaucoup de ces composés sont réputés pour avoir une certaine importance pour les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle mais également pour son usage thérapeutique ; citons l'acide salicylique, l'acide cinnamique et l'acide benzoïque, ou encore l'eugénol et ses dérivés [46]. De plus, certaines familles botaniques sont reconnues pour contenir plus de phénylpropanoïdes que les autres, ce sont les Apiaceae, Lamiaceae, Myrtaceae, Pipéraceae ou encore Rutaceae. La technique employée pour l'extraction de l'huile essentielle semble également avoir une influence sur la concentration finale de ces composés dans l'huile [56].

La biosynthèse de ces composés a été bien moins étudiée que celle des terpènes. La formation de l'acide shikimique (Figure 26), intermédiaire donnant son nom à cette voie de biosynthèse, débute par le couplage du phosphoénolpyruvate (PEP) et du D-érythrose-4-phosphate. Le composé heptacarboné ainsi formé devient l'acide déhydroquinique après cyclisation. Celui-ci donne l'acide shikimique après une déshydratation et une réduction NADPH-dépendantes. C'est à partir de l'acide shikimique que se forment les acides aminés aromatiques (dits essentiels) que sont le tryptophane, la tyrosine mais surtout la phénylalanine dont sont issus les phénylpropanoïdes. La phénylalanine est transformée par la phénylalanine ammonia-lyase (PAL) en acide cinnamique qui donnera à son tour et au terme de diverses réactions plusieurs groupes de composés que sont les coumarines, les lignanes, les flavonoïdes, les tannoïdes, etc, ainsi que les phénylpropanoïdes [20] [24] [54].

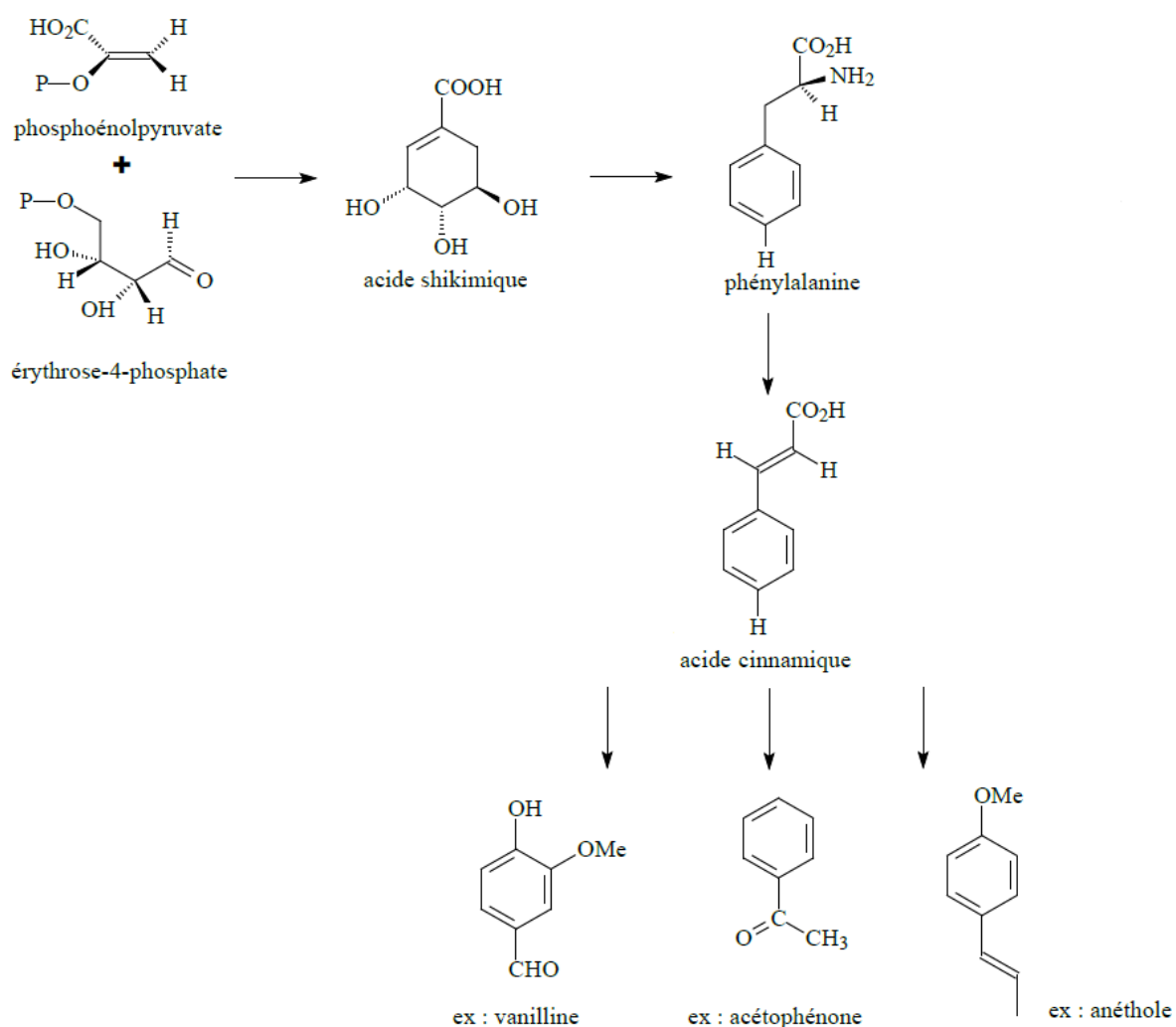


Figure 26 : Synthèse des dérivés phénylpropaniques (d'après [24])

Le squelette de ces composés est très reconnaissable, il s'agit d'un cycle aromatique à six carbones portant une chaîne latérale à trois carbones en C₁ (formule écrite C₆C₃). Ils portent également un groupement oxygéné en C₃ et/ou en C₄ et/ou en C₅ [12].

Il existe une voie parallèle, débutant également par l'acide cinnamique mais indépendante des autres lignées, qui donne le groupe des benzénoïdes. Ceux-ci comportent également un cycle aromatique à six carbones mais leur chaîne latérale est réduite à un seul carbone (C₆C₁). Plusieurs possibilités sont envisagées pour leur voie de synthèse [54]. On retrouve au sein de ce groupe la vanilline, relativement fréquente dans les huiles essentielles.

D'autres composés en C₆C₂ ont été décrits mais leur voie de synthèse reste à définir. Celle-ci a également pour point de départ la phénylalanine mais semble entrer en concurrence avec la voie utilisant l'acide cinnamique précédemment décrite. On la retrouve dans le genre *Petunia* pour la synthèse du phénylacétaldéhyde directement à partir de la phénylalanine [54].

Notons également que certaines coumarines (lactones issues de l'acide cinnamique) de faible poids moléculaire sont entraînables à la vapeur et peuvent de ce fait être présentes dans les huiles essentielles [61].

4.2.3. Autres composés présents dans les huiles essentielles

Un certain nombre de composés de nature totalement différente se retrouvent dans les huiles essentielles. Ceux-ci sont rares et presque systématiquement présents en très faible quantité. Leur rôle est le plus souvent très limité bien qu'il puisse parfois entrer en synergie avec des composés majoritaires [46]. Leurs natures trop variées ne nous permettent pas d'en faire ici un exposé détaillé.

On trouve parmi ces composés des acides gras mais surtout des produits issus de la transformation de molécules non volatiles. Certains sont obtenus après dégradation des acides gras. La peroxydation des acides linoléique et α -linoléique aboutit à leur coupure et à la formation d'acides en C₉ ou C₁₂, puis des alcools, aldéhydes et autres esters correspondants. Ces dérivés peuvent également être issus de la β -oxydation des acides gras. D'autres exemples, comme les acides jasmoniques, dérivent des acides gras par un mécanisme proche de la formation des prostaglandines chez les animaux.

D'autres molécules présentes dans les huiles essentielles proviennent de la transformation de terpènes. Les norisoprénoïdes (C₁₃), dont les principaux représentants sont les ionones, proviennent de l'auto-oxydation des carotènes. Les irones (C₁₄) sont des cétones issues de la dégradation (oxydation) de triterpènes bicycliques lors du vieillissement des rhizomes d'iris (*Iris sp.*) [61].

On retrouve parfois des composés azotés ou soufrés et d'autres composés issus de la dégradation des acides aminés [4].

Synthèse :

Il existe un grand nombre de molécules pouvant entrer dans la composition des huiles essentielles, en proportion très variable. Ces molécules sont classées selon la famille chimique à laquelle elles appartiennent. Elles sont issues de trois lignées différentes : les terpénoïdes par assemblage de sous unités isopentenyl pyrophosphate, les phénylpropanoïdes dérivés de l'acide shikimique et un troisième groupe de dérivés des acides gras.

4.3. Variabilité de la composition

Des travaux ont montré que la composition chimique des huiles essentielles est influencée par de nombreux facteurs. Nous avons déjà exposé les différentes transformations imposées à l'essence selon le procédé d'extraction utilisé. Mais la composition d'une huile essentielle dépend avant tout d'une série de facteurs propre à la plante et à son environnement de culture. Toutes les étapes de traitement allant de la récolte de la matière première végétale au stockage de l'huile essentielle peuvent également induire des variations dans la concentration des composés ou même l'apparition de nouvelles molécules.

La longue liste des facteurs pouvant influencer la composition chimique d'une huile essentielle doit bien évidemment nous sensibiliser à l'intérêt de bien les connaître. On peut ainsi envisager de contrôler ceux qui le permettent (irrigation, période de récolte, méthode d'extraction...) mais aussi d'anticiper la composition de l'extrait obtenu. Ce qui intéresse tous les consommateurs d'huiles essentielles, l'industrie qui cherche de bons rendements dans l'extraction de molécules spécifiques ou une composition chimique stable, ou l'aromathérapeute qui souhaite une huile exprimant son plein potentiel d'efficacité.

4.3.1. Espèce et variété

Si l'espèce n'est pas réellement un facteur de variation de la composition des huiles essentielles, rappelons tout de même l'importance de l'identification de la plante utilisée par une nomenclature correcte. Il est évident que l'utilisation du nom scientifique de la plante est indispensable tant les exemples de confusions liées à l'utilisation de noms vernaculaires sont nombreux. Ainsi, parmi les exemples économiquement importants, on ne peut pas simplement parler d'huile essentielle de « lavande » ou d' « eucalyptus » dont plusieurs espèces sont accessibles au public (Par exemple *Lavandula angustifolia* Mill. et *Lavandula latifolia* Medik. ou encore *Eucalyptus globulus* Labill. et *Eucalyptus radiata* Sieber) et dont les compositions, les propriétés mais également les toxicités sont différentes.

La désignation d'une éventuelle variété et du premier descripteur sont également des informations permettant de verrouiller le risque de confusion.

Trop souvent, on retrouve des huiles essentielles pour lesquelles l'organe producteur ou l'origine géographique ne sont pas précisés. Il est pourtant très utile de les inclure dans la dénomination de l'huile essentielle puisque nous verrons que ce sont les premiers facteurs de variation de la composition d'une huile essentielle.

4.3.2. Chémotype

Les composés chimiques présents dans une huile essentielle ne sont pas constants. Deux plantes identiques, morphologiquement et caryologiquement, peuvent produire des essences différentes. Ces différences de composition peuvent être extrêmement importantes et changer les propriétés de l'huile essentielle du tout au tout. De ce fait, il est primordial pour le thérapeute de respecter cette notion [3].

Les termes « chimiotype » et « chémotype » permettent de distinguer ces types chimiques. Introduite il y a plusieurs dizaines d'années, la notion de chémotype a été officialisée par l'union européenne avec l'adoption de la réglementation REACH (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques) en 2006. Le plus souvent, on utilise pour désigner la race chimique le ou les composés chimiques majoritaires. Des composés non majoritaires mais particulièrement importants au regard des propriétés de l'huile essentielles sont parfois utilisés.

Ces entités chimiques distinctes au sein d'une seule et même espèce sont le fruit de l'expression de différentes voies métaboliques présentes chez les individus, elle-même sous l'influence de nombreux facteurs extérieurs [6]. Les facteurs influençant la composition chimique ne sont pas toujours faciles à appréhender. Des études menées par Granger et Passet sur *Thymus vulgaris* L. ont montré que des plants chimiquement distincts peuvent grandir côte à côte [62].

Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.), pour lequel trois chémotypes ont été définis, permet d'illustrer l'importance de cette notion. Le chimiotype *Rosmarinus officinalis* L. ct 1,8-cinéole, récolté en Tunisie et au Maroc présente des propriétés fluidifiantes et expectorantes, faisant de son huile essentielle un outil dans les pathologies broncho-pulmonaires. Le chimiotype *Rosmarinus officinalis* L. ct acétate de bornyle, verbénone, que l'on trouve en Corse, est employé dans les pathologies hépatiques. *Rosmarinus officinalis* L. ct camphre, qui croit en Provence et Espagne, est employé pour faciliter l'effort musculaire et l'activité cardiaque. Il présente cependant une certaine toxicité hépatique [6].

4.3.3. Partie de la plante utilisée

Lorsque l'on désigne une huile essentielle, il convient également de préciser de quelle partie de la plante elle est extraite ou si la totalité de la plante a été utilisée. En effet, l'organe producteur influe sur le rendement d'extraction. On sait par exemple que la fleur de lavande contient beaucoup plus d'essence que sa tige. Dans leurs travaux de 2004, Gaspar et Leek [63] ont montré que chez la sous espèce *virens* de l'origan (*Origanum vulgare* L. *ssp. virens* Hoffm. & Link), les petites bractées renfermées plus d'huile essentielle que les grandes.

Dans cette même étude, ils ont également montré que la composition chimique de l'huile essentielle est très dépendante de son organe producteur, ce qui constitue la deuxième raison pour laquelle la partie de la plante utilisée devait toujours être connue. En effet, ils ont observé que lorsque la taille des bractées utilisées pour l'extraction augmente, la concentration en certains monoterpènes (p-cymène, γ -terpinène) diminue alors que celle d'autres monoterpènes oxygénés augmente (linalol, α -terpinol, thymol).

Le cannelier de Ceylan (*Cinnamomum verum* J.Presl.) illustre également la différence de composition chimique de l'huile essentielle en fonction de la partie de la plante utilisée.

L'eugénol prédomine dans l'huile issue des feuilles, l'aldéhyde cinnamique est majoritaire dans l'écorce alors que la racine est plus riche en camphre [61] [64].

Parfois, les différentes huiles essentielles issues d'une même espèce portent des désignations différentes. C'est le cas de l'oranger amer (*Citrus aurantium* L. *spp aurantium*). On obtient du péricarpe du fruit par expression à froid l'essence d'orange amère, la fleur donne par distillation l'huile essentielle de Néroli alors que l'huile essentielle de petit grain bigaradier est extraite des feuilles, des ramilles et des jeunes fruits.

4.3.4. Période de récolte et cycle végétatif

Si on étudie la composition chimique d'huiles essentielles provenant d'une même plante mais produite à deux moments différents, elle ne sera pas la même pour les deux extraits. Le rendement sera probablement différent également.

La connaissance des variations au cours du cycle végétatif de la plante permet de sélectionner le moment le plus opportun pour la récolter. En effet, le pourcentage de cétones (menthone et isomenthone, toxiques) présentes dans l'huile essentielle de **menthe poivrée** (*Mentha x piperita* L.) augmente au moment de la floraison [6].

Dans l'exemple de la **coriandre** (*Coriandrum sativum* L.), l'extraction à partir de fruits mûrs donnera une huile essentielle 50% plus riche en linalol que si elle se fait sur les fruits verts.

Dans le cas de la **verveine du Maroc** (*Lippia citriodora* Kunth), on sait que le 1,8-cinéole est produit par la plante entre avril et mai, c'est-à-dire au moment de la floraison [24].

Concernant la **lavande** (*Lavandula angustifolia* Mill.), la valeur marchande de son huile essentielle est largement dépendante de son indice d'ester (masse de potasse nécessaire pour saponifier les acides gras estérifiés dans un gramme de corps gras). Cet indice atteint sa valeur maximale lorsque les deux tiers des fleurs sont ouvertes [12], il est donc important de surveiller de près la floraison de la lavande afin de la récolter au moment le plus intéressant.

Le cas de la **sauge** (*Salvia officinalis* L.) a été étudié de nombreuses fois et dans différents pays. Perry et *al.* ont suivi l'évolution de l'huile essentielle sur 15 mois du cycle de la plante. Le rendement maximal a été obtenu en novembre. Ils ont également observé que la teneur en thuyone et en camphre (cétones) est à son maximum en hiver et qu'elle chute rapidement sur les mois d'avril et mai pour atteindre son minimum au moment de la floraison. Le β -pinène et le 1,8-cinéole (monoterpènes) ont des variations strictement inversées tout au long de l'année. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence, comme la différence selon la saison dans la proportion de feuilles et de fleurs, ces dernières contenant plus de β -pinène et moins de thuyone que les feuilles. Mais des variations dans les proportions de camphre et de thuyone ont été observées en dehors de la période de floraison et ont donc une autre origine. Des variations de composition ont également été recensées en fonction de l'âge des feuilles. Santo-Gomes et *al.* ont pu faire les mêmes observations concernant ces quatre composés chimiques dans l'huile essentielle de sauge récoltée au Portugal. Ils ne concluent cependant pas que la chute de concentration en camphre et en thuyone accompagne la floraison mais plutôt qu'elle la précède [65] [66].

S'il est difficile d'expliquer l'origine de ces variations au fil des saisons, elles sont bien connues et permettent donc d'adapter la période de récolte selon l'intérêt que l'on porte à l'huile essentielle et l'utilisation finale que l'on souhaite en faire.

Dans leur étude portant sur le **thym à thymol** (*Thymus vulgaris* L. ct thymol), Arraiza et *al.* font état de variations importantes dans la composition chimique et le rendement en huile essentielle. Si le rendement moyen est de l'ordre de 2%, il est minimum pendant la période végétative de la plante, puis augmente progressivement pendant la phase initiale de floraison et atteint son maximum à la pleine floraison. Ils ont également observé que tous les composés sont susceptibles de voir leur concentration varier à travers les saisons. En étudiant plus précisément trois des composés principaux (le thymol et deux de ses précurseurs : γ -terpinène et p-cymène), on remarque qu'ils représentent ensemble une proportion constante de 80% de l'huile essentielle. Par ailleurs, thymol et p-cymène varient systématiquement de manière inverse. En période de floraison, le thymol atteint un maximum et le p-cymène un minimum, le ratio étant de 4:1. Pendant le reste du cycle, le ratio varie entre 3:1 et 1:1. Pour sa part, le γ -terpinène suit les variations du thymol sauf en période post-floraison où il diminue alors que le thymol voit sa part augmenter [67]. Atti-Santo et *al.* ont observé les mêmes variations saisonnières pour ces trois composés (représentant ensemble 75% de l'huile essentielle concernée) en étudiant du thym à thymol du Brésil [68].

Ces observations allant dans le même sens montrent qu'il est possible d'étudier et de connaître les variations dans la composition chimique d'une huile essentielle à travers les saisons et donc de définir le meilleur moment pour la récolte par le meilleur compromis entre rendement et composition chimique.

D'autres études portant sur les variations au cours d'une seule et même journée font état pour certaines plantes de variations en termes de composition chimique et de rendement. C'est le cas des **fleurs de roses** qui donneront en général un meilleur rendement si la récolte se fait entre 6h et 9h le matin [12].

La multiplication des possibilités de variations en fonctions du moment de la récolte rendent l'étude et surtout la comparaison des études entre elles plus complexes. Ainsi, chez *Ocimum gratissimum* L. (Lamiaceae), le rendement en huile essentielle augmente de manière importante jusqu'à la maturité moyenne des graines puis à nouveau en fin de cycle végétatif. Mais ce rendement n'est pas le même selon le moment de la journée : faible le matin (0,3% à 7h) il est maximal à midi (1,8%) et décroît lentement dans l'après-midi (1,6% à 19h).

La période du cycle végétatif joue également sur la proportion de chaque composé chimique qui compose son huile essentielle. Le trio thymol / γ -terpinène / p-cymène représente autour de 75% tout au long de l'année mais la proportion de chaque molécule n'est jamais la même. Le γ -terpinène reste cependant majoritaire. Là encore, des prélèvements à différents moments de la journée montrent que les interconversions entre ces composés se font rapidement [69].

La grande instabilité de la composition chimique de l'huile essentielle mise en évidence chez *Ocimum gratissimum* L. montre à quel point il faut se montrer prudent sur la définition du profil chromatographique d'une huile essentielle ou pour sa comparaison à un autre échantillon tant les variations chez un même individu sont rapides. Cette étude appuie également l'importance de l'influence de l'heure et de la période de récolte sur la composition d'une huile essentielle.

4.3.5. Facteurs environnementaux

De nombreux facteurs extérieurs à la plantes sont susceptibles d'influencer son développement : température, humidité, durée, ensoleillement, vents, nature du sol... Ces facteurs peuvent ainsi faire grandement varier la quantité et la qualité de l'huile essentielle produite, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur le marché mondial. Ainsi, la sécheresse qui a touché la chine en 2010 a fait chuter la production d'huile essentielle de *Pelargonium graveolens* L'Hér., a multiplié son prix par trois durant l'hiver 2010 et le printemps 2011 [4].

Les conditions environnementales auxquelles la plante est exposée jouent sur l'expression des gènes de la plante et vont ainsi modifier le développement de la biomasse et sur l'aiguillage de chaque voie métabolique, tant pour le métabolisme primaire que secondaire et sur les transformations secondaires. Cet impact sur la production de l'huile essentielle est plus ou moins important selon les espèces.

L'influence des **facteurs climatiques** semble plus grande chez les espèces dont les structures de stockage se trouvent à la surface du végétal, comme par exemple les poils sécréteurs des Lamiaceae. La qualité de l'essence sera plus constante si elle se trouve dans des tissus plus profonds [61]. L'origine géographique de l'espèce joue aussi sur sa sensibilité aux facteurs climatiques. Les plantes tropicales sont surtout soumises à l'alternance des saisons sèches et humides, les plantes de régions tempérées seront plus sensibles à la longueur des jours [12].

Ainsi, il existe de nombreux exemples de plantes dont la sensibilité à la **lumière du jour** a été étudiée. Chez la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.), une longueur de jour minimum est requise pour que la plante quitte la phase végétative. Ce changement s'accompagne d'une modification de la composition de l'huile essentielle. De manière générale, des jours longs et des nuits tempérées augmentent le rendement en huile essentielle, celle-ci étant alors plus riche en menthofurane. Dans des conditions inverses, l'huile essentielle s'enrichit en menthol [61]. Des observations similaires ont également été faites pour l'origan (*Origanum vulgare* L.) et la marjolaine (*Origanum majorana* L.) [12].

Il a été montré que chez le laurier noble (*Laurus nobilis* L.), les feuilles exposées au sud avaient une teneur en huile essentielle plus importante que celles exposées au nord.

Le spectre de la lumière solaire n'est pas le même partout. Par exemple, les UV dominent en montagne alors que les infra-rouges sont majoritaires au bord de la mer [3]. L'influence de la

qualité du spectre lumineux a été étudiée chez des espèces du genre *Pelargonium*. L'exposition à une lumière rouge entraîne une surexpression des précurseurs primaires de l'huile essentielle [55]. Chez la menthe verte (*Mentha spicata* L.), la supplémentation en UVB en début de matinée aura entraîné une grande augmentation de la concentration en linalol dans l'huile essentielle en l'espace de 15 jours [70].

Les **pratiques culturales** peuvent également jouer sur l'huile essentielle. Sans pouvoir dégager de tendances générales, on sait par exemple que le régime hydrique appliqué à la plante ou l'apport d'engrais vont modifier les caractéristiques de l'huile essentielle produite. Par exemple, la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) synthétise normalement du (-)-menthol, énantiomère qui possède l'odeur mentholée bien connue. Cependant, lorsqu'elle est cultivée avec certains engrais, celui-ci est remplacé par le (+)-menthol dans l'huile essentielle [3], celui-ci a une odeur considérée inexistante, voire désagréable. Toujours pour la menthe poivrée, il a été montré que la supplémentation en azote augmente la biomasse et retarde le développement de la floraison. L'huile essentielle est alors plus abondante, elle contient moins de menthol et plus de menthone. Par contre, l'apport de potassium force la maturité de la plante et diminue son rendement en huile essentielle ; celle-ci contenant plus de menthol et d'acétate de méthyle [12].

De manière générale, la fertilisation du sol influe sur le rendement en augmentant le développement de la plante et donc volume de végétal disponible mais elle joue également un rôle dans la composition chimique de l'huile essentielle et ce de façon variable selon les espèces. Ainsi, les répercussions de l'apport de différents éléments ont été étudiées pour un certain nombre d'espèces végétales. L'ajout d'azote au substrat a été évoqué un peu plus haut pour la menthe poivrée mais de nombreuses espèces subissent la même influence. Autre exemple, la supplémentation en fer est un des moyens principaux de lutte contre la chlorose, maladie entraînant le jaunissement et le dépérissement des feuilles et donc une diminution de la quantité de végétal disponible. Le zinc augmente les rendements en huile essentielle chez le palmarosa (*Cymbopogon martinii* Stapf. var. *motia*). Le manganèse serait l'oligo-élément le plus efficace pour augmenter la productivité, mais le dosage doit être parfaitement maîtrisé. L'urée influe sur la production d'huile essentielle chez la citronnelle de Java (*Cymbopogon winterianus* Jowitt), mais son impact est différent selon la forme sous laquelle elle est apportée. Le potassium a, semble-t-il, peu d'influence. Le rendement est éventuellement diminué lorsque les doses de potassium sont augmentées [55]. Le sélénium a pour effet

d'augmenter le rendement en huile essentielle et sa teneur en cétones chez la sauge officinale (*Salvia officinalis* L.). A l'inverse, il diminue les aldéhydes et les esters [71].

Les métaux lourds (Plomb, cadmium, mercure, zinc, nickel, cuivre...) sont également à prendre en compte car ils peuvent jouer sur le développement de la plante et poser des problèmes de qualité finale en se retrouvant dans l'huile essentielle extraite [12].

L'influence de la **qualité du sol** a été étudiée pour le thym (*Thymus vulgaris* L.) par Eman et al. [72]. Ils se sont plus particulièrement intéressés à la nature du sol (calcaire, argile ou sable) et à l'intervalle entre chaque arrosage (3 jours, 5 jours, 7 jours ou 10 jours). Concernant le développement de la plante et le rendement en huile essentielle, des intervalles d'irrigation courts (3 à 5 jours) et un sol calcaire sont les plus favorables, le sol sablonneux est le plus défavorable. La composition de l'huile essentielle est également sous l'influence du sol. La transformation du p-cymène en thymol augmente lorsque la plante se développe dans le sable et lorsque l'on augmente la durée entre les arrosages (10 jours), donc lorsque les conditions sont les moins favorables. De manière générale, les stress subis par la plante augmentent la formation de composés phénoliques. Les auteurs ont donc imaginé possible de jouer sur certains paramètres du sol pour modifier la qualité et le rendement de l'huile essentielle.

D'autres facteurs environnementaux modifiant la production d'essence par la plante ont été identifiés, comme les stress hydriques et thermiques.

Une baisse de l'**humidité** dans l'environnement de la plante diminue sa croissance et entraîne d'importantes modifications biochimiques et métaboliques, affectant ainsi la qualité de l'essence. Le plus souvent, une plante subissant un stress hydrique a tendance à produire plus de métabolites secondaires. Certaines espèces voient cependant leur capacité de production de ces métabolites secondaires diminuer.

Il est plus délicat de juger de l'influence de la **température** sur la production d'essence par la plante tant les réactions sont variables et spécifiques à chaque espèce [55].

On sait que la plupart des espèces ne sont présentes que sur une plage d'altitude bien définie. Des études ont été menées pour déterminer l'influence que l'**altitude** à laquelle se développe la plante peut avoir sur son profil biochimique. Ainsi, il a été déterminé pour la lavande (*Lavandula angustifolia* Mill.) qu'un plant poussant à haute altitude produisait jusqu'à 10% d'esters (acétate de linalyle) de plus qu'un plant se développant à une altitude moyenne. La différence est la même pour un plant soumis à la sécheresse [6].

Une étude sur une armoise poussant sur l'Himalaya, *Artemisia roxburghiana* Besser var. *purpurascens* (Jacq.) Hook, montre également de grands changements concernant l'huile essentielle en fonction de l'altitude de récolte. Le rendement, proche de 0,8% à 850m d'altitude n'est plus que 0,2% à 2205m. Le profil chromatographique de l'huile essentielle est également totalement différent selon l'altitude. Elle est riche en β -caryophyllène (18,4%), eugénol (16,2%), acétate de linalyle (9,6%) et linalol (8,4%) à 850m alors que les principaux constituants de l'huile à haute altitude sont le bornéol (21,2%), l'acétate de linalyle (7,4%), l' α -humulène (6,7%), l'eugénol (5,6%) et le 1,8-cinéole (5,2%). La récolte effectuée à une altitude intermédiaire a donné des résultats à nouveau différents [73].

L'effet des **agressions extérieures** sur le développement des plantes et leur production d'essence a été identifié depuis longtemps. En effet, Eugène Charabat a décrit en 1908 dans *Le parfum chez la plante* les conséquences du parasitisme par un acarien dans les champs de menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) des environs de Grasse (Alpes-Maritimes). Il y détaille les transformations morphologiques des plants touchés mais également les conséquences sur l'essence. Celle-ci y est plus abondante mais décrite comme de moindre qualité. Chez les plantes touchées (dites « basiliquées » en raison de leur morphologie, illustrée sur la figure 27), l'essence est enrichie en éther mais les cétones (menthone) n'y sont plus qu'à l'état de traces, lorsqu'elles sont détectables [74].

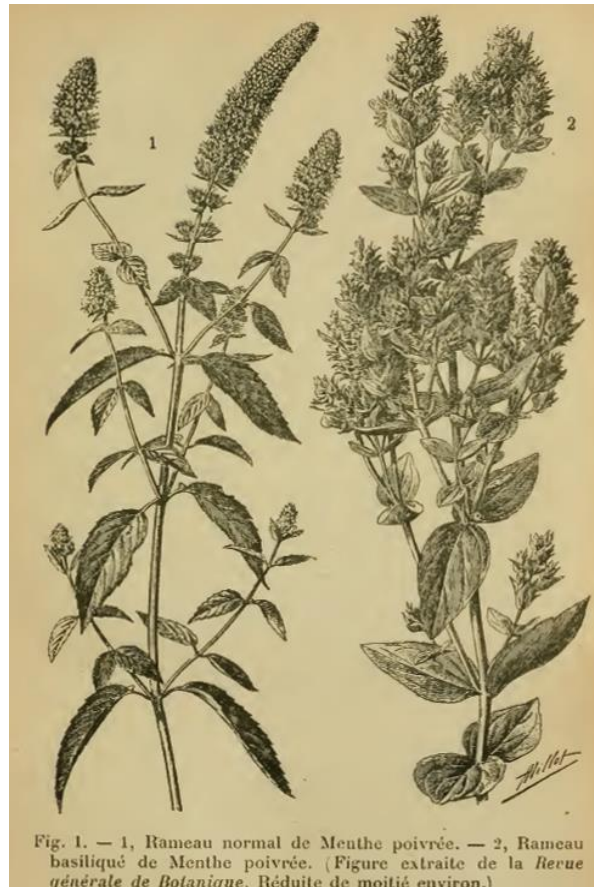


Figure 27 : Planche représentant les transformations morphologiques liées au parasitisme chez la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) [74].

Zabaras et *al.* se sont intéressés aux modifications de la production d'essence dans les 48h suivant la blessure des feuilles chez l'arbre à thé (*Melaleuca alternifolia* Cheel.). La concentration essence diminue dans toutes les feuilles après l'agression mais les feuilles les plus matures récupèrent leur rendement après seulement 24h. La composition chimique de l'essence est également affectée dans toutes les feuilles et ce, indépendamment de la composition initiale de l'essence. Certains terpènes voient en effet leur concentration augmenter. Le rôle écologique de telles variations est probable mais reste à déterminer. Sur le plan commercial, c'est principalement la baisse du rendement qui pose problème, les changements dans la composition restant peu importants [75].

4.3.6. Traitements post-récolte et conservation

Entre le moment de la récolte et celui de l'extraction, la matière première végétale est susceptible de subir différents traitements. Ces opérations peuvent influencer sur le résultat de l'extraction.

❖ Séchage

La première différence peut s'observer selon que la matière végétale est fraîche ou séchée lors de l'extraction. En effet, pour plusieurs raisons comme la proximité des installations, ou l'étalement de la production dans le temps, il est possible de sécher la plante pour une meilleure conservation. Chez les Lamiaceae, un stockage de la plante pendant seulement 24h suffit pour observer des changements sensibles de composition de l'huile essentielle (certains pouvant être souhaitables). Plusieurs études sur des espèces du genre *Ocimum* ont montré que le rendement en huile essentielle augmente jusqu'à trois jours de séchage et qu'il est ensuite constant. La composition chimique de l'huile est également touchée, le γ -terpinène et le thymol diminuent alors que le p-cymène augmente lors du séchage. La composition chimique dans la feuille évolue jusqu'à 15 jours après le début du séchage [69] [76] [77].

Ces modifications au moment du séchage ou d'autres traitements post-récolte dépendent en grande partie des structures de production et de stockage de l'essence dans la plante. En effet, les structures profondes protègent mieux l'intégrité de l'essence. Par exemple, l'armoise annuelle (*Artemisia annua* L.) voit son rendement divisé par trois si le séchage se fait à 65°C et non à température ambiante. Le ratio monoterpènes/sesquiterpènes est également affecté [20]. La même tendance est observée chez les Lamiaceae. Que ce soit pour le thym (*Thymus vulgaris* L.) ou la sauge (*Salvia officinalis* L.), le séchage à 60°C affecte significativement le rendement contrairement à la lyophilisation ou le séchage à 30°C. Les températures élevées affectent plus le thym, dont les structures de stockage sont très endommagées à ces niveaux.

La composition chimique de l'huile essentielle est ici impactée quelle que soit la méthode de séchage [78]. Le choix du procédé et de la température doit donc se faire en adéquation avec l'espèce concernée, et notamment son histologie. Dans le cas du thym, un séchage naturel, c'est-à-dire à température ambiante, et donc relativement long, entraîne une perte de thymol dans l'huile essentielle. Lorsque le séchage est fait par lyophilisation, et donc très rapide, le thymol garde une teneur élevée, voire augmentée. C'est le séchage à 40°C qui semble le

meilleur compromis puisque c'est dans ces conditions que la composition de la plante fraîche est la mieux préservée. Cette tendance est générale pour les monoterpènes chez d'autres Lamiaceae, comme le carvacrol du thym et de la sarriette (*Satureja montana* L.) [79].

❖ Extraction

L'extraction est une autre étape importante du traitement de la matière végétale pouvant entraîner des modifications significatives de l'huile essentielle. La sensibilité des constituants des essences à la chaleur explique le fait que la composition du produit obtenu à travers les différents processus d'extraction soit le plus souvent différente de celle du mélange initialement présent dans la plante. L'hydrodistillation expose ce mélange à des conditions relativement agressives en termes de température, acidité et chaleur, entraînant des réactions d'isomérisation, de racémisation, d'oxydation, de réarrangement, d'hydrolyse (notamment les esters), etc... Au-delà des problèmes de modification des composés chimiques présents dans l'huile essentielle, l'utilisation de l'eau se heurte aux limites de ses qualités de solvant. En effet, certains composés ont une solubilité dans l'eau non négligeable et y seront retenus, ce qui fait chuter leur part dans la composition du produit final. A l'inverse, d'autres composés, particulièrement lourds, sont difficilement entraînés par la vapeur d'eau. On observe d'ailleurs pour certaines huiles essentielles, comme celle de l'arbre à thé (*Melaleuca alternifolia* Cheel), des variations de la composition chimique dans le produit final à mesure que l'on fait durer l'extraction. Ainsi, après 30 minutes de distillation dans une expérimentation menée par Bophy et *al.*, l'huile essentielle obtenue contient 55,9% de terpinèn-4-ol contre 25,1% après une heure. Un temps relativement court de distillation favorise le terpinèn-4-ol au détriment des autres terpènes, ce qui permet potentiellement d'augmenter l'activité de l'huile essentielle tout en diminuant la présence d'éventuels allergènes [80]. Le choix de la cinétique de distillation est donc différent selon les composés présents dans l'essence et selon ceux que l'on souhaite obtenir. Les composés les plus légers seront les premiers retrouvés dans l'extrait, les plus lourds feront leur apparition en dernier. Périno-Issartier et *al.* ont étudié l'influence de huit méthodes d'extraction sur l'huile essentielle de lavandin (*Lavandula x intermedia* Emeric. ex Loisel) : l'hydrodistillation, la distillation à la vapeur d'eau, la turbohydrodistillation, la distillation assistée par les ultrasons, l'hydrodistillation générée par micro-ondes, l'hydrodiffusion micro-ondes, la vapodiffusion micro-ondes et l'hydrodistillation micro-ondes et gravité. Les critères retenus

pour comparer ces méthodes sont le rendement, le temps (et donc l'énergie) nécessaire à l'extraction, la composition de l'huile essentielle et l'analyse sensorielle de l'huile. Ils ont d'abord conclu que les extraits obtenus par des méthodes de distillation innovantes étaient sensiblement équivalents à ceux obtenus par les méthodes « traditionnelles ». Le résultat le plus satisfaisant a cependant été obtenu par hydrodiffusion micro-ondes et gravité car elle ne demande que 30 minutes d'extraction sans perte de rendement ni de la qualité sensorielle. L'hydrodistillation et la distillation à la vapeur d'eau ont donné des produits de composition équivalente mais une partie de l'acétate de linalyle semble dégradé en linalol dans l'hydrodistillation, certainement en raison du contact plus important entre la plante et l'eau. La tendance est encore plus importante si l'on observe le résultat de la turbohydrodistillation, ce qui en fait une mauvaise méthode pour le lavandin. La distillation par la vapeur assistée par les ultra-sons donne un résultat proche de celui de l'hydrodistillation. Globalement, l'association aux micro-ondes, quelle que soit la méthode employée semble limiter les dégradations. Concernant la qualité sensorielle des extraits, peu de différences entre les huit méthodes ont été décelées pour les notes florales, herbacées et camphrées. La seule différence concerne la turbohydrodistillation, pour laquelle les notes de musc semblent plus marquées que pour les autres méthodes [34]. Une telle étude montre que les méthodes développées ces dernières années n'apportent pas de gain en termes de qualité ou de quantité, mais plutôt sur les dépenses énergétiques.

Tous les paramètres de l'extraction sont susceptibles de jouer sur le résultat final. La distillation de faibles quantités au laboratoire ou dans une installation pilote donne une huile essentielle souvent différente de celle obtenue à l'échelle d'une production industrielle. Il faut par conséquent se montrer prudent lorsqu'on établit, à partir de données expérimentales, des projections pour la production industrielle ou une référence concernant le profil chromatographique d'une huile essentielle. De même, il est difficile d'exclure des différences entre les installations rudimentaires utilisées par de petits producteurs de régions reculées du monde et des installations ultra-modernes utilisées pour les expérimentations. Ce qui peut poser problème si on considère que la plupart de la production mondiale d'huiles essentielles se fait à l'étranger par des producteurs qui n'ont pas accès à du matériel sophistiqué.

❖ Stockage

La stabilité d'une huile essentielle lors de son stockage est un facteur important pour la sécurité de son utilisation et pour sa valeur commerciale. Pourtant, il existe peu d'études sur la stabilité des huiles essentielles pendant la phase de stockage. Elles portent principalement sur l'oxydation, le plus souvent forcée et non sur des conditions « naturelles » de conservation, ce qui demanderait beaucoup de temps. Pourtant, d'autres facteurs sont importants à considérer : l'exposition à la chaleur, la lumière, l'oxygène et l'humidité, les matériaux dont sont faits les contenants ainsi que le temps où ils y sont entreposés.

De manière générale, la proportion des terpènes insaturés a tendance à diminuer par réarrangements avec le temps. La proportion de composés oxydés augmente, mais de façon très variable selon l'huile essentielle et la sensibilité de ses composants. Toutes les huiles ne sont pas égales pour la conservation. Par exemple, l'huile essentielle de fenouil (*Foeniculum vulgare* L.) est relativement instable, même dans l'obscurité et subit d'importantes dégradations après seulement deux mois [81].

Des études menées sur des échantillons d'huiles essentielles d'arbre à thé (*Melaleuca alternifolia* Cheel) âgés de 1 à 10 ans et stockés dans diverses conditions montrent l'importance d'un bon stockage. Dans le cas présent, c'est l'échantillon datant de 10 ans, conservé dans de bonnes conditions, qui est la plus proche de la norme ISO établie pour l'huile essentielle de tea tree [80].

Il est donc difficile de déterminer une durée de conservation d'une huile essentielle et il serait impossible de généraliser à l'ensemble des huiles essentielles, d'autant que peu d'espèces différentes ont été étudiées sur ce point. Toutes ne vieillissent pas au même rythme.

4.3.7. Normalisation des Huiles essentielles

L'absence de standardisation est un frein majeur au développement de l'utilisation des huiles essentielles et à la garantie de résultat lors de leur utilisation. La normalisation de ces extraits s'est donc rapidement imposée comme réponse à la demande de reproductibilité des clients. La première norme française date de 1956. L'objectif premier de ces normes était

d'uniformiser le vocabulaire, la nomenclature, les méthodes analytiques ou encore les spécificités des huiles essentielles, et ce pour en apprécier la qualité. Aujourd'hui, les normes sont de plus en plus précises et portent sur de nouveaux critères : des critères sensoriels (aspect, odeur, couleur) et physico-chimiques (densité, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, miscibilité à l'alcool, indice d'acide, etc...) ainsi que la composition chimique de l'huile essentielle. Ces nouvelles normes imposent également une bonne maîtrise des étapes de production et notamment la standardisation du matériel et des procédés employés.

Aujourd'hui, il existe plus de 140 normes AFNOR relatives aux huiles essentielles mais la tendance est à l'internationalisation des normes : plus de 90 normes ISO ont été éditées et une dizaine est en cours. Ces textes sont réévalués tous les trois à cinq ans. Ces normes se sont imposées comme des références et permettent, entre-autre, de trouver des solutions aux problèmes techniques de communication entre fournisseurs et clients. Les normes AFNOR sont également la référence de la Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF).

La réponse à des normes étant un gage de qualité pour le client, certains laboratoires apposent des labels de qualité sur leurs huiles essentielles, mais ceux-ci sont parfois officieux et auto-définis. Ils témoignent cependant de la volonté des laboratoires de s'imposer un niveau de qualité garanti pour le consommateur. Ces labels ont également l'avantage pour le laboratoire d'être plus lisibles et plus parlant pour le consommateur « lambda » que la réponse à une norme ISO et deviennent ainsi un élément supplémentaire servant au marketing et à la communication. Citons en exemple les labels HECT (Huile Essentielle Chémotypée) et HEBBD (Huile Essentielle Botaniquement et Biochimiquement Définie).

Synthèse :

La composition de chaque huile essentielle est d'abord le fruit de l'expression du patrimoine génétique de l'espèce. Mais elle dépend autant de facteurs extérieurs auxquels la plante est soumise tout au long de son développement. Parmi ces facteurs, certains sont liés à l'environnement : climat, terroir, humidité, altitude, température. D'autres sont liés à l'intervention de l'homme : période de récolte, partie de plante utilisée, séchage, pratiques d'extraction... L'ensemble de ces facteurs rendent la standardisation des huiles essentielles difficile, voire impossible.

4.4. Propriétés des différents composés

Chaque molécule est unique et a un profil d'activité unique. Il existe cependant, au sein d'une même classe chimique, des propriétés générales portées par toutes les molécules qui la représentent. Face à la grande diversité des composés chimiques décrits précédemment et de la grande diversité de leurs propriétés, il est impossible de faire un exposé détaillé pour chaque molécule susceptible de contribuer à l'activité d'une huile essentielle. Ce chapitre se contentera donc de décrire des propriétés communes à l'intérieur des principales familles chimiques.

Le spectre d'activité d'une molécule n'est pas uniquement lié à la lignée chimique à laquelle elle appartient mais également aux groupements fonctionnels qu'elle porte (relations structure-activité).

Rappelons également que si la connaissance des principales molécules d'une huile essentielle est un facteur prédictif de son activité, celle-ci ne peut se résumer à la superposition de leurs propriétés. Tous les composants de l'huile essentielle sont susceptibles de moduler l'activité des autres, y compris les plus minoritaires.

4.4.1. Terpènes

Les terpènes sont les molécules les plus présentes dans les huiles essentielles. Leur tendance à la polymérisation et aux changements de configuration spatiale explique la grande attention à apporter aux conditions de conservation des huiles essentielles afin d'en préserver les propriétés [6].

4.4.1.1. Carbures monoterpéniques

Les monoterpènes sont des toniques généraux. Ce sont également d'excellents antiseptiques, particulièrement lorsqu'ils sont employés en diffusion atmosphérique. Cet effet s'observe notamment naturellement dans les forêts de conifères (pins et sapins particulièrement) qui produisent en grande quantité des résines riches en terpènes. Certains carbures

monoterpéniques stimulent l'axe hypophyso-corticosurrénalien et ont un effet « cortisone-like », ils présentent un intérêt par exemple dans les états inflammatoires prolongés. Cet effet de relance hypophyso-corticosurrénalienne a été montré avec les huiles essentielles de pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.) et d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.), riches en monoterpènes (α - et β -pinène, δ -3-carène, myrcène...) [3].

Ces composés sont également d'importants immunostimulants. En effet, il a été mis en évidence que l'huile essentielle d'épicéa (*Pinus abies* L.) stimule la production de γ -globulines.

Les monoterpènes sont également de bons expectorants et décongestionnants respiratoires. Certains ont une action stimulante sur les sécrétions digestives (gastriques et intestinales), c'est le cas par exemple du limonène, présents dans bon nombres d'huiles essentielles issues de plantes traditionnellement utilisées comme condiments.

Certains carbures monoterpéniques sont présents dans un grand nombre d'huiles essentielles et ont des propriétés bien connues : par exemple l' α -pinène et le β -pinène sont lymphotoniques et décongestionnants. Le p-cymène a également montré un effet antalgique intéressant par voie percutanée, utile dans les douleurs localisées [3]. Le limonène, terpène le plus répandu, stimule la microcirculation digestive.

La dermocausticité relativement prononcée des carbures monoterpéniques impose d'être prudent lors de l'utilisation d'huiles essentielles en renfermant en quantité significative. En effet, leur application sur la peau, et bien évidemment sur les muqueuses, entraîne rougeur, sensation de brûlure et prurit. L'emploi de ces huiles essentielle nécessite donc de les diluer dans une huile végétale et ne doit pas s'inscrire dans la durée.

L'huile essentielle de térébenthine (*Pinus pinaster* L.) et celle de rameaux de genévrier (*Juniperus communis* L.), riches en monoterpènes sont néphrotoxiques.

Ces composés présentent un risque certain d'allergie et de sensibilisation après plusieurs années pour les professionnels les manipulant fréquemment [6].

4.4.1.2. Carbures sesquiterpéniques

Certains carbures sesquiterpéniques polyinsaturés ont une activité anti-inflammatoire démontrée, traduite par un effet anti-hyper- α -2-globulinémie. Le β -caryophyllène est le plus fréquemment rencontré, notamment chez les Lamiaceae.

Le chamazulène est également un puissant antihistaminique mis à profit pour traiter les allergies. Les huiles essentielles en contenant sont utilisées pour des problèmes cutanés (acné rosacée...) mais également comme antihistaminiques chez certains asthmatiques [3].

Ils confèrent aux huiles essentielles en renfermant des propriétés irritantes, bien que moins importantes que celles de leurs analogues monoterpéniques. Leur utilisation ne sera généralement envisagée que diluées.

4.4.1.3. Carbures terpéniques lourds (C₂₀ à C₄₀)

Ce sont des molécules assez rares dans les plantes et inconstantes dans les huiles essentielles en raison de leurs poids moléculaires importants qui complique leur extraction. Ce sont des composés aux propriétés variables (anti-inflammatoires, antioxydants, expectorants...).

4.4.2. Alcools et phénols

Les molécules à fonction alcool sont les abondantes après les terpènes.

Ce sont de très puissants anti-infectieux par neutralisation directe des agents pathogènes mais également parce qu'ils corrigent les terrains favorables à leur développement et qu'ils stimulent l'immunité [3].

4.4.2.1. Phénols

Les phénols sont des anti-infectieux très puissants. Antibactériens à large spectre (une large majorité des bactéries pathogènes y sont sensibles), ils sont également virucides, fongicides antiparasitaires. Leur action sur les germes se fait par désorganisation des lipides de leur membrane mais également par dénaturation des protéines. Leur action antibactérienne est complétée par leur capacité à stimuler l'immunité. Ils sont également hyperthermisants et hypertensifs, positifs et toniques voire excitants à forte dose. Les phénols ont également la capacité de stimuler le système nerveux central [3].

Les phénols sont hépatotoxiques à haute dose ou lors de traitements prolongés par voie orale. Il convient donc d'accompagner leur prise de celle d'une huile essentielle hépatoprotectrice, particulièrement pour les traitements de plus de quelques jours.

La dermocausticité des dérivés phénoliques impose de diluer dans une huile végétale les huiles essentielles qui en sont riches. La réaction inflammatoire cutanée est plus importante et plus rapide avec les phénols qu'avec les terpènes. Leur capacité à irriter les muqueuses rend impossible leur diffusion atmosphérique.

Le carvacrol (de nature monoterpénique) est le plus toxique des phénols. On le retrouve en grande quantité dans certaines huiles exploitées pour leur puissante activité antibactérienne : Origan (*Origanum vulgare* L.) et sarriette (*Satureja montana* L.) par exemple. Il est également présent en quantité variable dans l'huile essentielle de thym (*Thymus sp.*), où l'on retrouve un autre phénol dérivé du p-cymène : le thymol.

L'eugénol, phénol phénylpropanique, se retrouve en grande quantité dans le clou de girofle (*Syzygium aromaticum* L.) ou encore les feuilles du cannellier de Ceylan (*Cinnamomum verum* J.Presl). Puissant anti-infectieux, il se rapproche également des méthyl-éthers, antispasmodiques. C'est également un antiagrégant plaquettaire [6].

4.4.2.2. Monoterpénols

Les alcools monoterpéniques sont également de très bons agents anti-infectieux, bien que moins puissants que les phénols. Leur mécanisme d'action est le même.

Ils sont par ailleurs immunomodulants (diminution des immunoglobulines hautes et augmentation des immunoglobulines basses). Ce sont de bons neurotoniques et stimulants généraux. Les monoterpénols sont hyperthermisants et hypertensifs, dans une moindre mesure que les phénols [6].

Globalement moins puissants que les phénols, ils sont également moins toxiques pour la peau, les muqueuses et le foie. Cela permet de les adresser à un public plus large (enfants) et de les utiliser sur des périodes plus longues.

Le géraniol est le plus puissant monoterpénol en ce qui concerne l'activité antimicrobienne. Il est très présent dans l'huile essentielle de palmarosa (*Cymbopogon martinii* Stapf. var. *motia*) et de citronnelle (*Cymbopogon winterianus* Jowitt).

Le linalol, astringent et tonique cutané, est également sédatif. C'est un monoterpénol très répandu : lavande vraie (*Lavandula angustifolia* Mill.), thym (*Thymus vulgaris* L. et linalol). Il représente parfois plus de 90% de l'huile essentielle de bois de rose (*Aniba rosaedora* Ducke).

Le citronellol est connu pour être insectifuge, il éloigne notamment les moustiques.

Le menthol est un hépatostimulant et un vasoconstricteur [6].

4.4.2.3. Sesquiterpénols

Les sesquiterpénols n'ont pour la grande majorité pas les propriétés anti-infectieuses des groupes précédents. Ils peuvent être toniques à différents niveaux (phlébotoniques, veinotoniques, cardiotoniques), certains ont une activité « hormone-like » [3]. Ils sont décongestionnants veineux et lymphatiques. D'autres ont une action protectrice pour les cellules.

Les alcools sesquiterpéniques présentent une faible toxicité, particulièrement parce qu'ils ne sont présents qu'en faible quantité dans les huiles essentielles. Il faudra cependant être attentif à l'activité « hormone-like » de certains d'entre eux pour les patients présentant des pathologies hormono-dépendantes.

L' α -bisabolol, présent dans l'huile essentielle de matricaire (*Matricaria recutita* L.) est un actif apprécié de l'industrie cosmétique pour ses propriétés anti-inflammatoires.

Le cédrol est un bon phlébotonique, comme le viridiflorol. Ce dernier possède également une activité « œstrogène-like » [3].

4.4.2.4. Diterpénols

L'activité est principalement de type « hormone-like ».

Le sclaréol (Sauge sclarée, *Salvia sclarea* L.) a une structure proche de celle des hormones stéroïdes sexuelles humaines et donne à l'huile essentielle des propriétés « œstrogène-like » [6].

4.4.3. Aldéhydes

Les molécules à fonction aldéhyde ont des effets très différents selon leur nature : terpénique ou aromatique.

4.4.3.1. Aldéhydes terpéniques

Les aldéhydes terpéniques ont des propriétés considérées comme intermédiaires entre les alcools et les cétones [6]. Ce sont de puissants anti-inflammatoires, d'action locale directe ou plus générale grâce à la régulation du système neuroendocrinologique.

Ces molécules sont également sédatives et calmantes du système nerveux central. Cette action se ferait au niveau des neuromédiateurs. Les senteurs citronnées (souvent liées aux aldéhydes) ont une tendance naturelle à diminuer les tensions [3]. L'activité calmante centrale se traduit à plusieurs autres niveaux de l'organisme. Elle induit par exemple un effet antihypertenseur.

Les aldéhydes terpéniques possèdent la capacité de stimuler l'activité des glandes exocrines ainsi que celle des hépatocytes par activation de divers processus enzymatiques.

L'activité anti-infectieuse des aldéhydes terpéniques est réelle mais moindre que celle des phénols et alcools. Leur capacité de lutte contre les bactéries reste cependant intéressante dans les diffusions atmosphériques mais également en phase liquide par contact, sur les bactéries courantes mais aussi sur les formes sporulées. L'activité antivirale est elle-aussi très bonne.

La conjugaison des effets anti-inflammatoire, anti-stress et antiviraux font des huiles essentielles à aldéhydes terpéniques des traitements de choix dans les infections herpétiques [3].

Les aldéhydes terpéniques ne sont que modérément toxiques. Ils sont parfois susceptibles d'être irritants pour la peau et les muqueuses, provoquant un érythème localisé. Ils sont de ce fait également lacrymogènes et tussigènes [3]. Les huiles essentielles en contenant seront donc utilisées diluées (à 50%) dans une huile végétale.

Le géraniol et le néral, respectivement isomères *trans* et *cis* du citral, se retrouvent par exemple dans chez la mélisse (*Melissa officinalis* L.), la verveine citronnée (*Lippia citriodora* Kunth) et dans le zeste du citron (*Citrus limon* L.) et des rutaceae en général. Ce sont de puissants anti-inflammatoires, tout comme le citronellal de la citronnelle de Java (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) ou de l'eucalyptus citronné (*Eucalyptus citriodora* Hook.).

4.4.3.2. Aldéhydes aromatiques

Les aldéhydes aromatiques ont des propriétés qui se rapprochent de celles des phénols : ce sont des anti-infectieux considérables et sont des toniques du système nerveux sympathique. L'aldéhyde cinnamique ou cinnamaldéhyde (Cannelier de Chine, *Cinnamomum aromaticum* Ness – Cannelier de Ceylan, *Cinnamomum verum* J.Presl) est le plus connu. Son activité anti-infectieuse est large puisqu'elle s'exerce efficacement sur les bactéries, les champignons, les virus ou les parasites et ce quelle que soit leur localisation. Son activité stimulante ne se limite pas au système nerveux sympathique. Il stimule également les muscles lisses (contractions utérines, péristaltisme), les sécrétions digestives et la circulation périphérique. Un effet thermogène lui est également connu [3] [82].

La toxicité des aldéhydes aromatiques par voie interne est faible aux doses thérapeutiques. Ils ont cependant une dermocausticité prononcée. Les huiles essentielles devront être diluées dans une huile végétale avant d'être appliquées, dans une proportion n'excédant pas 10%. Ces molécules ne doivent pas être utilisées pour des diffusions atmosphériques.

4.4.4. Acides

On retrouve parmi les molécules à fonction acide les plus puissants anti-inflammatoires connus dans les huiles essentielles.

Les acides forment un groupe rassemblant des structures moléculaires très variables : acides aliphatiques insaturés ou mono-insaturés (parmi lesquels on retrouve des acides gras), acides terpéniques insaturés ou encore acides aromatiques. Ces molécules sont fréquentes dans les huiles essentielles mais très souvent présentes en faible quantité, voire à l'état de traces, ce qui n'empêche pas certaines d'entre-elles de contribuer fortement à l'activité des huiles essentielles. Un certain nombre d'acides sont très hydrosolubles, ce qui explique leur faible représentation dans les huiles essentielles, la majorité se retrouve dans les hydrolats aromatiques.

L'acide salicylique est certainement l'acide aromatique le plus connu. Il est par exemple présent dans l'huile essentielle de gaulthérie (*Gaultheria procumbens* L.) dont il peut représenter 99% de la composition, sous forme de salicylate de méthyle. Cette forme méthylée a l'avantage d'agir comme une forme « retard », dont l'acide salicylique est libéré par voie métabolique. Anti-inflammatoire, il est aussi antalgique et antiagrégant plaquettaire. Il agit par inhibition de la synthèse de certaines prostaglandines [3].

4.4.5. Esters

Les esters sont avant tout des molécules spasmolytiques musculotropes et neurotropes. Ils peuvent agir à trois niveaux différents : commande centrale, médiateurs et récepteurs musculaires. Ils présentent aussi une activité anti-inflammatoire.

La nature de l'acide et de l'alcool qui forment un ester ont une influence sur son activité antispasmodique. Le nombre de carbones de l'acide originel conditionne l'intensité de cette activité, elle croit depuis l'acide formique (un atome de carbone) jusqu'à l'acide benzylique (heptacarboné) et décroît au-delà de sept atomes de carbone. Le tropisme de l'ester est lié à la nature de l'alcool. Les alcools sesquiterpéniques orientent l'activité de l'ester vers la sphère génitale et la zone métabolique basse. Les alcools monoterpéniques sont liés à la sphère

cardiaque et la zone métabolique haute. Les alcools non-terpéniques donnent une affinité pour la zone céphalique [3].

Les esters ne présentent de toxicité qu'à haute dose, les formiates sont tachycardisants et les acétates sont épiléptogènes. Les huiles riches en esters utilisées sur de longues périodes tendent à dessécher les téguments, on les utilise donc dans une huile végétale. Des réactions d'hypersensibilité peuvent apparaître chez les personnes régulièrement exposées (distillateurs, masseurs, personnes les utilisant très fréquemment) [3] [6]. Il faut cependant se questionner sur la libération de l'acide constitutif au cours de leur métabolisation, sa toxicité pouvant s'avérer bien plus élevée que celle de l'ester. C'est par exemple le cas du salicylate de méthyle utilisé par voie orale, libérant de l'acide salicylique [5].

❖ Acide en C₁

L'acide formique est le seul représentant de ce groupe. Le plus souvent, il est lié au géraniol sous forme de formiate de géranyle ou au citronellol (formiate de citronnelyle). On retrouve ces deux composés dans l'huile essentielle de géranium rosat (*Pelargonium graveolens* L'Hér.), intéressante dans les spasmes solaires et pour dissiper les contractures musculaires.

❖ Acide en C₂

Il n'existe pour ce groupe qu'un seul représentant également, l'acide acétique. On peut cependant le retrouver lié à un nombre important d'alcools. Tous les acétates présentent un tropisme vésiculaire marqué.

L'acétate de linalyle est le plus courant. Il est reconnu pour ses vertus apaisantes. Il est très présent dans l'huile essentielle de lavande officinale (*Lavandula angustifolia* Mill.) ou celles des lavandins, connues pour être apaisantes. On le retrouve également en quantité significative dans l'huile essentielle de petit grain bigaradier (*Citrus aurantium* L. ssp *aurantium*) aux propriétés plus variées : elle est calmante, combat les palpitations cardiaques et agit contre les colites spasmodiques. Il est présent dans l'huile essentielle d'Ylang-ylang (*Cananga odorata* (Lam.) Hook.f. & Thomson) [3].

L'acétate de bornyle est très présent dans l'huile essentielle de sapin de Sibérie (*Abies sibirica* Ledeb.) ainsi que dans celle de romarin à verbénone (*Rosmarinus officinalis* L. ct verbénone)

et l'épinette noire (*Picea mariana* Mill.). Cet ester est un antispasmodique doux, utile dans les toux sèches par exemple [6].

Les acétates de terpinyle et de terpinéyle ont une activité antispasmodique à tropisme principalement digestif.

Citons par ailleurs l'acétate de myrtényle, antispasmodique à tropisme thoracique et abdominal, et sympatholytique. L'acétate de menthyle se retrouve principalement dans les tiges de la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.), c'est un antispasmodique digestif puissant. L'acétate de benzyle, fortement antispasmodique est présent dans l'huile essentielle d'ylang-ylang (*Cananga odorata* (Lam.) Hook.f. & Thomson). L'acétate d'eugényle se retrouve dans le clou de girofle (*Syzygium aromaticum* L.).

❖ Acides en C₃ et C₄

Ce sont les butyrates, propionates et isobutyrate et méthacrylates. Ces esters sont également de bons antispasmodiques.

❖ Acides en C₅

Trois acides en C₅ sont représentés : acide angélique, acide tiglique et acide isovalérique. Ils forment eux aussi des acétates antispasmodiques [3].

❖ Acides en C₇

L'activité antispasmodique des benzoates, salicylates et anthranylates est la plus forte parmi les esters.

Le benzoate de benzyle fait partie des esters antispasmodiques de l'ylang-ylang (*Cananga odorata* (Lam.) Hook.f. & Thomson). Il apporte également à son huile essentielle un effet antalgique particulièrement intéressant, notamment dans la prise en charge des douleurs liées aux métastases osseuses où l'effet sédatif de l'huile sera également mis à profit [3]. L'huile essentielle d'ylang-ylang devient alors un bon complément des médicaments morphiniques.

Le salicylate de méthyle, déjà évoqué pour décrire l'acide salicylique, est un antalgique puissant mais agit également sur le spasme coronarien.

❖ Acides en C₉ et C₁₀

L'activité antispasmodique est à nouveau présente chez ces molécules mais moindre que chez les esters en C₇.

Les esters possèdent des propriétés anti-inflammatoires proches de celles des aldéhydes, sans en présenter les propriétés irritantes. Parmi les huiles essentielles à esters les plus utilisées dans ce domaine, on retrouve la lavande fine (*Lavandula angustifolia* Mill.), le géranium rosat (*Pelargonium graveolens* L'Hér.), l'immortelle (*Helichrysum italicum* (Roth) G. Don), la camomille romaine (*Chamaemelum nobile* (L.) All.), le romarin à verbénone (*Rosmarinus officinalis* L. ct verbénone) et la gaulthérie (*Gaultheria procumbens* L.).

Les esters ne présentent que peu d'effet anti-infectieux, à l'exception des cinnamates (C₉), efficaces dans les infections respiratoires et urinaires chroniques [6].

4.4.6. Éthers

4.4.6.1. Phénols méthyl-éthers

Les phénols méthyl-éthers sont pour la plupart issus de la voie des phénylpropanoïdes. Ils ont sensiblement les mêmes propriétés que les esters, en plus marquées. Ce sont des antispasmodiques majeurs (action musculotrope et neurotrope), des rééquilibrants nerveux, antalgiques, antiallergiques et anti-inflammatoires pour certains (estragole et -c). Leur activité antibactérienne suit la loi du « tout ou rien ». Ils ont également des propriétés antivirales.

Citons comme exemple le chavicol méthyl-éther, ou estragole, principal constituant de l'essentielle d'estragon (*Artemisia dracunculoides* L.), décrit comme particulièrement efficace dans les douleurs des dysménorrhées. Son efficacité est également reconnue pour les douleurs spasmodiques digestives ainsi que dans les toux spasmodiques. L'estragole est aussi une molécule à activité anti-inflammatoire.

L'anéthole (Anis vert – *Pimpinella anisum* L.) a des propriétés « œstrogène-like ».

La toxicité de ces molécules, notamment au niveau cutané, est diminuée par rapport aux phénols par la méthylation de la fonction phénolique. Les phénols méthyl-éthers sont globalement bien tolérés. Les toxicités nerveuses (obnubilation, stupéfaction, atonie, baisse de la température centrale, voire coma) et respiratoires attribuées à l'anéthole correspondent à une intoxication aiguë liée à un usage abusif des huiles essentielles concernées et ne se rencontrent pas dans le cadre d'un usage normal. Sa toxicité chronique se traduit par une perte pondérale, notamment en période de croissance. Rappelons que le trans-anéthole contenu parfois en grande quantité dans les huiles essentielles est beaucoup moins neurotoxique que le cis-anéthole qui apparaît au cours du stockage des huiles essentielles. Il est donc recommandé d'apporter un soin particulier à leurs conditions de stockage.

Certaines molécules, comme la β -asarone, sont considérées comme stupéfiantes [3]. Elle est également abortive.

4.4.6.2. Éthers-oxydes

Les éthers-oxydes partagent les propriétés des phénols méthyl-éthers dont ils sont biochimiquement issus. Ce sont des antalgiques et antispasmodiques par voie externe. Par voie orale et aux doses usuelles, ces molécules sont globalement tonifiantes, elles sont stupéfiantes voire toxiques au-delà. De même que les phénols méthyl-éthers, leur activité antibactérienne se fait selon la loi du « tout ou rien ». Ils présentent également une activité antivirale et antiparasitaire.

La myristicine, présente dans la muscade (*Myristica fragrans* Houtt.), permet de prévenir les contractures et les myalgies avant un effort. Prise à haute dose, elle peut entraîner des hallucinations, des crises convulsives voire le décès en cas d'intoxication importante. Elle est également abortive.

L'apiole, présent chez plusieurs Apiaceae, est un spasmolytique, emménagogue et vasodilatateur. A forte dose il entraîne cependant une phase de surexcitation suivie d'un état proche de l'ivresse alcoolique. Comme la myristicine, il est abortif [3] [6].

4.4.7. Cétones

Les cétones ont un pouvoir d'action important sur l'organisme, celui-ci pouvant être positif ou négatif. En effet, elles présentent une action intéressante pour la cicatrisation, au niveau cutané et muqueux (brulures, escarres, plaies, ulcères...). Elles limitent également le développement de tissu conjonctif anormal en phase de cicatrisation (cicatrices chéloïdes). Les β -diones permettent également de résorber les hématomes. C'est notamment le cas de l'italidione de l'immortelle (*Helichrysum italicum* (Roth) G.Don). Elles sont également anticoagulantes.

Elles présentent également une activité mucolytique, mise à profit notamment dans les encombrements respiratoires et les affections de la sphère génitale féminine. On utilisera par exemple le romarin à verbénone (*Rosmarinus officinalis* L. ct verbénone). Leur action lipolytique est également utile dans cette indication, elle peut aussi se montrer efficace sur les accumulations de graisse sous cutanée.

Leur activité sur les bactéries et les virus est limitée, elle est plus importantes sur les parasites, principalement les helminthes.

La menthone (menthes) et la carvone (*Mentha spicata* L., *Carum carvi* L.) présentent une bonne activité cholagogue et cholérétique. La pulégone de la menthe pouillot (*Mentha pulegium* L.) est hépatotoxique !

L'effet des cétones sur le système nerveux central est dose-dépendant. A très faible dose, elles sont stimulantes, sympathicotoniques et cardiotoniques mais à des doses légèrement plus élevées, elles deviennent calmantes, sédatives et hypothermisantes. Au-delà de certaines doses, elles deviennent abortives, épileptisantes, neurotoxiques et stupéfiantes. Elles peuvent entraîner convulsions, coma et rapidement le décès.

C'est l'action lipolytique qui est à l'origine de la neurotoxicité des cétones, par destruction de la gaine de myéline et donc désorganisation du fonctionnement électrique des neurones.

La toxicité des cétones se manifeste surtout lors de leur absorption par voie orale, mais également par voie anale. Elles devront être évitées chez les enfants et les femmes enceintes, mais également chez les personnes présentant un risque épileptique. Enfin, il convient de se montrer prudent pour leur utilisation, même à dose modérée, si celle-ci se fait sur une période prolongée.

Parmi les principaux composés cétoniques, citons également le camphre (ou bornéone), antiseptique pulmonaire et mucolytique, il est aussi utilisé dans les contractures musculaires et

les tendinites pour son action antalgique et relaxante sur les fibres musculaires (lisses et striées).

4.4.8. Oxydes terpéniques

Les oxydes terpéniques sont des molécules courantes dans les huiles essentielles. Ce sont des stimulants des glandes exocrines, comme par exemple le 1,8-cinéole sur les glandes à mucine présent notamment chez l'eucalyptus globuleux (*Eucalyptus globulus* Labill.). Cette huile essentielle utilisée en transcutanée pour ses propriétés expectorantes ne sera pas utilisée chez l'asthmatique car le 1,8-cinéole la rend également asséchante et irritante pour les voies respiratoires. On évitera également de l'utiliser en diffusions atmosphériques.

Leur activité antibactérienne, bien qu'existante et parfois importante, est trop irrégulière pour la rendre intéressante. Certains oxydes sont de bons antiviraux et antiparasitaires. C'est le cas de l'ascaridol, très actif contre les ascaris. Sa neurotoxicité et son hépatotoxicité limitent cependant son usage.

4.4.9. Lactones

Ce sont principalement les lactones de nature sesquiterpénique qui ont une importance au plan thérapeutique. Elles sont des mucolytiques et expectorants plus puissantes que les cétones. Elles développent par ailleurs un pouvoir hépatostimulant et antispasmodique. Les lactones ont également des propriétés anti-infectieuses [3].

Leur toxicité percutanée se manifeste par un pouvoir allergisant parfois prononcé (dermites papuleuses). Per os, elles peuvent être neurotoxiques à partir d'une certaine dose.

Cette toxicité est à relativiser, leur concentration dépassant rarement les 3% dans les huiles essentielles pouvant être utilisées.

4.4.10. Coumarines

Les coumarines, bien que présentes en faible quantité et dans un nombre réduit d'huiles essentielles ont une puissance d'action remarquable. Elles possèdent un tropisme nerveux, conférant aux huiles essentielles dans lesquelles elles sont présentes un effet inhibiteur et sédatif prononcés. Présentes notamment dans l'huile essentielle de lavande sauvage (*Lavandula angustifolia* Mill.) obtenue par une distillation prolongée (les coumarines sont des molécules de haut poids moléculaire, entraînées généralement en fin de distillation), elles induisent un sommeil profond et réparateur.

Les coumarines ont une activité hypotensive qui résulte de la sédation nerveuse centrale se répercutant sur la vasomotricité artérielle [3].

Elles ont également des propriétés anticoagulantes importantes, sur différents acteurs de la coagulation : réduction de la prothrombine et de sa capacité d'activation, diminution de l'activité de la thrombokine, diminution de l'activité du facteur IX de la coagulation et antagonisme avec la vitamine K dans les microsomes hépatiques. Certaines coumarines ont également une activité sur les capillaires pouvant être mise à profit dans certains troubles circulatoires périphériques (couperose, hémorroïdes, hématomes, etc.). La dose et la voie d'administration seront fonction du trouble [3] [6]. Les propriétés anticoagulantes des huiles essentielles à coumarines doivent rendre prudent sur leur usage chez les personnes suivant un traitement anticoagulant (AVK, aspirine).

Les furocoumarines et pyrocoumarines sont photosensibilisantes et photoxiques. Les huiles essentielles et essences les renfermant ne doivent donc pas être utilisées sur la peau avant une exposition au soleil. Sous l'effet des ultra-violets, elles accélèrent la mélanogénèse et entraînent un risque carcinogène non négligeable en se liant à l'ADN [3]. On en retrouve notamment dans les essences issues de l'épicerpe (zeste) d'agrumes (bergaptène par exemple) [83]. Certaines sont aujourd'hui commercialisées après un traitement visant à les éliminer et sont dites « sans furocoumarines ». L'enjeu de ce type de traitements est de maintenir les propriétés et les qualités d'une huile essentielle tout en réduisant au maximum une toxicité qui limite leur utilisation [33].

4.4.11. Phtalides

Les phtalides constituent une famille chimique apparentée aux coumarines, bien qu'ayant une origine biochimique différente.

Ce sont de puissants stimulateurs de la détoxification hépatique et stimulation hépatopancréatique. Les huiles essentielles en contenant sont utilisées pour traiter des pathologies liées à une insuffisance hépatopancréatique exocrine. Elles seront par exemple utilisées *per os* dans le traitement du psoriasis.

En agissant sur les dépôts de lipofuscine, les phtalides ont la capacité d'éclaircir les taches pigmentaires cutanées [6].

Ils présentent une activité antiparasitaire intestinale importante, particulièrement intéressante en l'absence de toxicité aux doses thérapeutiques [3].

Enfin, certains phtalides auraient des propriétés aphrodisiaques.

Les principales huiles essentielles à phtalides sont celles de céleri (*Apium graveolens* L.), détoxifiant hépatique majeur, éclaircissant, aphrodisiaque, antibactérienne et celle de livèche (*Levisticum officinale* W.D.J.Koch) qui en renferme plus de 70%, antitoxique hépatique majeur.

4.4.12. Composés azotés et soufrés

Les composés azotés sont rarement présents dans les huiles essentielles. Lorsqu'ils le sont, leur activité thérapeutique est le plus souvent indétectable. Ce sont cependant eux qui donnent l'odeur caractéristique de certaines huiles essentielles.

Bien que rarement présents dans les huiles essentielles, les composés soufrés sont le plus souvent à l'état de traces. Cependant, dans certains cas, ils sont majoritaires ou en quantité remarquable. Par exemple, chez certaines Liliaceae comme l'oignon (*Allium cepa* L.) et l'ail (*Allium sativum* L.) contiennent des di- et trisulfides antibactériens et antiparasitaires majeurs. Ils sont cependant dermocaustiques [3].

Remarque :

Bien que la connaissance des propriétés de chaque composé chimique soit une grande avancée pour la compréhension et l'utilisation des huiles essentielles, on ne peut se permettre d'affirmer connaître les propriétés d'une huile essentielle à partir de sa seule composition chimique. En effet, la complexité de cette composition entraîne un grand nombre d'interactions possibles (effets additifs, synergiques ou antagonistes). Ce qui rend difficilement superposable l'activité d'une huile essentielle à la somme des activités de ses composants pris séparément [7]. Chaque molécule, même en proportion infime peut moduler de manière conséquente l'amplitude de l'activité des composés majoritaires. Des composés minoritaires peuvent notamment influencer sur le caractère lipophile ou hydrophile de l'huile essentielle et ainsi changer sa répartition tissulaire et cellulaire.

Il est donc plus intéressant d'étudier une huile essentielle entière plutôt que certain de ses composants lorsque l'on envisage de l'utiliser à des fins thérapeutiques [84].

CHEMOTYPE ET AROMATHERAPIE

Depuis des milliers d'années, les plantes aromatiques, puis les huiles essentielles, ont été utilisées par l'Homme pour se soigner. La connaissance de leurs propriétés s'est affinée au fil des siècles de manière empirique. Aujourd'hui, le développement des techniques d'analyse permet de connaître la composition chimique détaillée de chaque extrait. Ce changement a permis d'affiner notre connaissance de l'activité des huiles essentielles, ce qui a considérablement fait évoluer la pratique de l'aromathérapie.

Ainsi, comme nous venons de l'expliquer dans la première partie, l'étude systématique de la composition chimique des huiles essentielles a permis de mettre en lumière sa variabilité et de définir la notion de chémotype. Il se pose maintenant tout naturellement la question des conséquences pratiques de ces variations dans l'utilisation des huiles essentielles.

Ces conséquences ne seront pas les mêmes selon le domaine d'utilisation. Ainsi, une huile essentielle utilisée en parfumerie peut perdre une partie de son activité biologique pour peu que ses propriétés organoleptiques, et particulièrement son odeur, restent inchangées. A l'inverse, une huile essentielle réputée antibactérienne pourra voir son odeur ou sa couleur modifiée par une variation de sa composition chimique sans que cela n'ait de conséquences si son efficacité reste inchangée. Cette seconde partie porte donc sur les conséquences de la notion de chémotype dans l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles, l'aromathérapie.

1. L'AROMATHERAPIE

1.1. Généralités

L'aromathérapie est l'utilisation à des fins thérapeutiques des fractions aromatiques de la plante (essence et huile essentielle). Cette utilisation se fait par voie interne, cutanée ou encore par inhalation. Elle se différencie de la phytothérapie qui utilise l'ensemble des éléments de la plante (ou partie de plante). Cette différence n'est pas anodine. En effet, la phytothérapie fait appel à l'ensemble des composés chimiques présents dans la plante. Les

huiles essentielles ne peuvent contenir que la fraction lipophile de la plante, mais celle-ci se retrouve à un niveau de concentration bien plus élevé que dans la plante totale.

D'autres utilisations des huiles essentielles ne doivent pas être confondues avec l'aromathérapie. L'aromathérapie fait un usage des huiles essentielles comparable à celui des médicaments allopathiques. L'aromatologie emploie les huiles essentielles à des fins de bien-être et non thérapeutiques. L'aromachologie, s'intéresse à l'action des odeurs sur la psychologie et le comportement [12]. Cependant, des études tendent à montrer que l'action des odeurs ne concerne pas uniquement la sphère psychologique, elles pourraient également avoir des effets physiologiques (notamment sur la peau). Les mécanismes d'actions restent cependant à confirmer [85]. On différencie également l'approche anglo-saxonne de l'aromathérapie, qui se contente généralement des voies externes (applications cutanées et bains) et de la voie respiratoire, visant principalement une action comportementale et de bien-être ; et l'approche française qui utilise toutes les voies d'administration avec de réelles ambitions thérapeutiques [86].

En aromathérapie, une grande attention est portée à l'origine de l'huile essentielle. Afin de garantir la meilleure qualité, la plante et son environnement doivent être clairement identifiés. Sa récolte doit se faire dans de bonnes conditions et à la période propice. Seuls certains procédés d'extraction sont reconnus pour une utilisation thérapeutique des huiles essentielles (hydrodistillation, entraînement à la vapeur et expression). Ce point est particulièrement important car susceptible de modifier la qualité de l'extrait obtenu. Les conditions de conservation doivent également être contrôlées pour garantir la plus grande stabilité de l'huile essentielle dans le temps.

1.2. Voie d'administration des huiles essentielles:

Les principales voies d'administration des huiles essentielles sont la voie orale, la voie rectale, la voie cutanée et la voie respiratoire. Elles sont parfois également utilisées par voie vaginale. Le choix de la voie d'administration sera influencé par des critères qui seront soit propres au patient et à sa pathologie : nature du trouble, localisation, âge du patient, etc ; soit par des critères liés aux huiles essentielles utilisées : solubilité, saveur, dermocausticité...

❖ Voie orale

Facile à mettre en œuvre, la voie orale est généralement bien acceptée par le patient. Per os, les huiles essentielles devront être administrées à l'aide d'un support, soit solide (comprimé neutre, morceau de sucre, gélule, capsule...), soit liquide (solution, sirop...). Certaines huiles végétales ainsi que le miel peuvent également être utilisés.

La voie orale n'est cependant pas adaptée à toutes les huiles essentielles, certaines étant toxiques.

La posologie est en général d'une à deux gouttes par prise. Le nombre de prises par jour est déterminé en fonction de l'objectif du traitement (préventif ou curatif par exemple) mais surtout en fonction de la toxicité de l'huile essentielle. Ainsi, les huiles essentielles à phénols sont limitées à trois gouttes par jour, alors que les agrumes pourront sans problème être utilisés à hauteur de six gouttes par jour.

La durée de traitement sera généralement d'une semaine à dix jours. Lorsque qu'il s'agit d'un traitement chronique, il conviendra d'organiser des « fenêtres thérapeutiques » en prenant par exemple le traitement trois semaines sur quatre ou cinq jours sur sept.

Le principal effet secondaire de cette voie réside dans la tolérance gastrique. On recommande donc une prise alimentaire au moment de l'administration afin de limiter le pyrosis. L'utilisation de gélules gastrorésistantes peut également constituer une solution.

❖ Voie cutanée

Il s'agit d'une des voies les plus utilisées. Si certaines huiles essentielles peuvent s'appliquer pures, il est conseillé de les diluer avant de les appliquer, par exemple dans une huile végétale. Cette dilution est indispensable pour certaines huiles essentielles réputées dermocaustiques. C'est notamment le cas des huiles riches en phénols et en aldéhydes aromatiques. L'application d'huiles essentielles contenant des furocoumarines ne devra pas être suivie d'une exposition au soleil (photosensibilisation) pendant au moins huit heures [6].

Les huiles essentielles peuvent être intégrées dans des gels, des pommades ou encore solubilisées pour faire des bains aromatiques. Comme pour la voie orale, la posologie et les concentrations d'utilisation seront fonction de la toxicité.

L'action désirée pourra être autant locale (peau), régionale (muscles, articulation, organe) que systémique (système nerveux). En effet, les huiles essentielles sont composées de petites molécules lipophiles qui diffusent très bien à travers la barrière cutanée et atteignent

rapidement la circulation générale (environ dix minutes). Il faut donc s'assurer qu'il n'existe pas de risque de surdosage lorsque l'on administre simultanément des huiles essentielles par voie orale et par voie cutanée. Bien que les accidents soient rares, le risque d'intoxication générale par la voie cutanée n'est pas nul.

Les huiles essentielles sont également des promoteurs de l'absorption cutanée [11]. Cette activité pourrait être exploitée en thérapeutique.

❖ Voie pulmonaire

La voie pulmonaire permet, comme la voie cutanée, à la fois une action locale et systémique.

Il existe quatre modes d'administration par voie pulmonaire :

- Les inhalations humides : L'huile essentielle est placée dans l'inhalateur avec de l'eau à haute température. Le patient respire la vapeur chargée en huile essentielle pendant environ dix minutes.
- Les inhalations sèches : Quelques gouttes d'huile essentielle seront placées sur un support, comme par exemple un mouchoir que l'on vient respirer.
- Les aérosols : Ils permettent de respirer l'huile essentielle en suspension dans l'air sous forme de microgouttelettes pour atteindre les voies respiratoires profondes. Cette technique est réservée à la prescription médicale.
- La diffusion atmosphérique : Elle permet d'améliorer la qualité de l'air en mettant à profit les propriétés antimicrobiennes des huiles essentielles. La diffusion d'odeurs agréables ainsi que le passage systémique des molécules aromatiques permettent d'obtenir un effet relaxant, anti-stress. On favorisera un appareil sans chauffage ou diffusant par un chauffage « doux » pour ne pas dénaturer l'huile essentielle.

Toutes les huiles essentielles ne sont pas utilisables par voie pulmonaire car irritantes pour l'arbre bronchique et éventuellement les yeux. C'est le cas des huiles essentielles à phénols et à aldéhydes aromatiques. Elle est à éviter pour les personnes asthmatiques.

Si les huiles essentielles sont utilisées pour « assainir » l'air ambiant, leur diffusion dans une pièce n'en est pas pour autant dépolluante. Certains considèrent le contraire, un certain nombre de molécules organiques (composés organiques volatiles) étant allergisantes, voire polluantes [87] [88].

❖ Voie rectale

La voie rectale permet une bonne diffusion générale des principes actifs notamment jusqu'au niveau pulmonaire. Elle permet une action locale ou systémique, évitant le filtre hépatique, ce qui peut être intéressant pour les huiles essentielles hépatotoxiques. Elle permet l'administration de doses plus importantes que par voie orale. C'est d'ailleurs une alternative cette voie, par exemple pour les patients craignant le goût des huiles essentielles, ayant des difficultés à avaler les gélules ou ayant une mauvaise tolérance gastrique. Les huiles essentielles sont incorporées dans des suppositoires.

La voie rectale doit cependant être évitée en cas de maladie hémorroïdaire, de rectocolite hémorragique ou encore de maladie de Crohn. Il convient d'être prudent si l'on emploie des huiles essentielles riches en phénols irritants ou en cétone neurotoxiques.

❖ Voie vaginale

La voie vaginale n'est utilisée que pour une action locale anti-infectieuse. Les huiles essentielles sont incorporées dans des ovules gynécologiques.

1.3. Propriétés reconnues des huiles essentielles

Les huiles essentielles présentent une palette extrêmement large d'activités et d'applications pour la médecine humaine. Ce paragraphe ne se veut ni exhaustif ni un exposé détaillé mais vise à dresser une liste de leurs principales propriétés.

❖ Propriétés anti-infectieuses

- Antibactérienne
- Antivirale
- Antifongique
- Antiparasitaire
- Antiseptique

❖ Propriétés insectifuge et insecticide

❖ Propriété anti-inflammatoire

- ❖ Propriété antihistaminique
- ❖ Propriété immunorégulatrice
- ❖ Propriétés anticatarrhales
 - Expectorante
 - Mucolytique

- ❖ Propriétés neurotropes
 - Antispasmodique
 - Anti-arythmique
 - Antalgique, analgésique et anesthésique
 - Calmante, hypnotique et anxiolytique

- ❖ Propriétés endocrinorégulatrices
- ❖ Propriétés vasculotropes
 - Hyperémiante
 - Phlébotonique et lymphotonique
 - Anticoagulante et fibrinolytique
 - Antihématome et hémostatique
 - Hypotensive

- ❖ Propriétés antitumorales
- ❖ Propriétés digestives
 - Eueptique et carminative
 - Cholagogue et cholérétique
 - Hépatostimulantes et hépatoprotectrices

- ❖ Propriétés cicatrisantes
- ❖ Propriétés analeptiques
- ❖ Propriétés thermorégulatrices

1.4. Toxicité des huiles essentielles

Les huiles essentielles gagnent du terrain. Le public est en demande de produits naturels pour se soigner « autrement ». Bien qu'en vente libre, y compris en dehors du circuit officinal, les huiles essentielles ne sont pas des produits anodins et présentent certains risques de toxicité. Dans son exercice quotidien, le pharmacien doit s'assurer du bon usage des huiles essentielles par ses patients et du respect des précautions d'emploi et éventuelles contre-indications.

Rappelons que les huiles essentielles sont susceptibles d'entraîner plusieurs types de toxicité :

- Hépatotoxicité
- Dermotoxicité (irritations, brûlures, hypersensibilité, phototoxicité) et irritation des muqueuses exposées
- Neurotoxicité (dépression ou excitation du système nerveux central, effet stupéfiant, convulsions)
- Néphrotoxicité
- Effets tératogènes et abortives
- Propriétés carcinogéniques
- Hypersensibilité

Les intoxications aiguës graves restent relativement rares et sont souvent liées à l'ingestion accidentelle d'huiles essentielles par de jeunes enfants.

La principale toxicité chronique observée en aromathérapie est liée à l'utilisation prolongée d'huiles essentielles phénoliques, dangereuses pour les hépatocytes sur le long terme. L'hypersensibilité à un ou plusieurs composés volatils se rencontre chez des personnes régulièrement exposées dans le cadre professionnel.

Certaines huiles essentielles, sensibles par leur toxicité ou les usages détournés possibles, sont intégrées au monopole pharmaceutique.

2. INFLUENCE DU CHEMOTYPE

Toutes les huiles essentielles commercialisées pour l'utilisation médicale sont aujourd'hui dites chémotypées. En effet, des normes de composition chimique ont été fixées pour un certain nombre d'huiles essentielles afin d'assurer une certaine homogénéité des lots issus des différentes cultures à travers le monde. Cela permet d'assurer la reproductibilité des propriétés associées à chaque huile. Cette étude systématique de la composition chimique des huiles essentielles permet de distinguer des sous-groupes chimiques pour certaines huiles essentielles. Lorsque les différences sont suffisamment importantes et que leur connaissance est pertinente pour l'utilisation de l'huile essentielle, ces sous-groupes sont également définis. Ce sont les chémotypes. Ceux-ci peuvent également faire l'objet de normes.

Nous avons montré dans les chapitres précédents qu'un nombre important de facteurs étaient susceptibles de faire varier la composition d'une huile essentielle donnée. Ce chapitre vise à montrer que ces variations peuvent avoir des conséquences dans l'utilisation des huiles essentielles en thérapeutique et que celles-ci ne peuvent parfois pas être négligées. Par effet de ricochet, l'existence de ces variations joue également sur les pratiques culturelles et le choix des matières premières.

2.1. Dans le choix des matières premières

La menthe verte (*Mentha spicata* L.) est un très bon exemple pour illustrer la variabilité de la composition d'une huile essentielle selon le chémotype. Cette espèce est cultivée dans de nombreux pays, sur plusieurs continents (Amérique du Sud, Amérique du Nord, Europe, Asie). Le plus souvent, la carvone est le composant majoritaire, suivie par le limonène, quel que soit le pays de culture ou la période de récolte [89] [90]. La proportion de chaque molécule est néanmoins significativement différente entre les différents échantillons. La norme ISO 3033-1:2005 relative à l'huile essentielle de *Mentha spicata* L. va dans ce sens puisqu'elle fixe le pourcentage réglementaire de carvone entre 60 et 70%, les valeurs pour le limonène vont de 9 à 15%. En revanche, le linalol est généralement absent ou très faiblement représenté dans les échantillons d'huile essentielle de menthe verte, il n'a d'ailleurs pas de

teneur définie par la norme ISO. Il existe pourtant des populations de menthe verte ayant une composition chimique radicalement différente, notamment dans celles poussant à l'état sauvage. Ainsi, Kofidis et *al.*, dans une étude portant sur des plants sauvages du nord de la Grèce, ont trouvé ce qui semble être un chémotype bien différencié avec une proportion de linalol allant de 85 à plus de 94% de l'huile essentielle selon les saisons. Le limonène ne s'y trouve qu'à l'état de trace et la carvone est absente [70].

La carvone confère à la menthe verte des propriétés stimulantes, antispasmodiques, antinociceptives et carminatives. Comme la plupart des cétones terpéniques, elle est neurotoxique [89]. Selon l'énantiomère considéré, elle donnera un parfum soit de menthe verte, soit plus herbacé, rappelant la graine de carvi [91]. L'odeur d'une huile essentielle sans carvone mais contenant autour de 90% de linalol (valeur comparable à l'huile essentielle de bois de rose - *Aniba rosaedora* Ducke) serait très différente, celui-ci ayant un parfum caractéristique de muguet. Son activité est également différente, le linalol est sédatif, anxiolytique, anti-inflammatoire, antiseptique, antiviral, antifongique et également antalgique. Notons qu'il est également potentiellement allergisant.

Cet exemple montre bien que même avec l'assurance qu'une plante appartient bien à l'espèce désirée, on ne peut pas se passer d'une étude approfondie de la composition chimique de son huile essentielle avant de l'utiliser. Ici, si l'activité de l'huile essentielle n'est plus du tout la même, il n'y a, a priori, pas de risque d'intoxication. On ne peut pas l'exclure pour d'autres espèces.

Les intoxications liées à la consommation d'Absinthe à la fin du XXème siècle en France pourraient s'expliquer par la méconnaissance des chémotypes. En effet, cet apéritif, préparé entre autre à base d'absinthe (*Artemisia absinthium* L.), est devenu très populaire à cette époque sous l'effet de deux facteurs : la chute de la production de vin entraînant l'augmentation de son prix, et la baisse du prix de l'Absinthe. Cette baisse de prix s'est accompagnée d'une baisse de qualité : présence de méthanol et de sulfate de zinc participant à sa toxicité. Mais les principaux symptômes de l'absinthisme (désinhibition, convulsions, hallucinations) sont plutôt liés à la présence de thuyone dans la plante, une cétone monoterpénique. Dans *Le parfum chez la plante*, Charabot rapporte avoir étudié la composition d'huiles essentielles d'absinthe de culture à Choisy-le-Roi (Val-de-Marne) et de plantes sauvage de montagne, récoltées à Caussols (Alpes-Maritimes). Les résultats ont donné 43 à 45% de thuyone dans l'huile essentielle préparée à partir des plantes cultivées en région

parisienne pour la préparation d'apéritif à base d'absinthe. Le pourcentage de thuyone dans les plantes sauvages du sud de la France n'était que de 3 à 8,4% [74].

Il est donc légitime de penser qu'en sélectionnant une plante ayant naturellement une faible teneur en thuyone pour préparer cet apéritif, sa toxicité en aurait été grandement diminuée.

La détermination de variétés chimiques dans l'huile essentielle de tea tree (ou arbre à thé) produite à partir de *Melaleuca alternifolia* Cheel (originaire d'Australie) et l'étude de leur efficacité a transformé sa production. En effet trois races chimiques ont été définies en 1948 sur la base de la teneur en 1,8-cinéole, deux autres ont été décrites par la suite en se basant notamment sur le ratio 1,8-cinéole/terpinèn-4-ol [92] [93]. Un seul de ces profils chimiques répond aux normes de qualité pour cette huile (1,8-cinéole <15% et terpinèn-4-ol >30%) [94]. La recherche d'une teneur en terpinèn-4-ol supérieure à 30% s'explique par une meilleure efficacité antimicrobienne démontrée. Celle-ci augmente régulièrement jusqu'à une teneur de 40%. L'intérêt de la limite de 15% pour le 1,8-cinéole est moins évident. Elle a d'abord été justifiée dans les années 1980 par le supposé caractère irritant du 1,8-cinéole. Différentes études de tolérance cutanée n'ont cependant pas montré d'irritation ou de sensibilisation de la peau liée au 1,8-cinéole. L'utilisation à long terme d'huiles essentielles du genre *Eucalyptus* dont la teneur en ce composant peut dépasser 75%, sans qu'aucun lien avec une irritation cutanée ne soit établi tend à confirmer ces résultats. Cette réputation du 1,8-cinéole a tout de même enraciné l'idée que les huiles en contenant moins de 5% étaient de meilleure qualité, elles sont donc particulièrement recherchées. Il a ensuite été avancé l'hypothèse qu'une faible proportion de 1,8-cinéole favoriserait l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle. En réalité, une diminution du 1,8-cinéole est directement liée à une augmentation du terpinèn-4-ol, dont la teneur est reliée à l'efficacité antimicrobienne.

La production d'huile essentielle à partir d'arbres sauvages étant très insuffisante pour couvrir la demande, la majorité de cette huile essentielle est issue d'arbres cultivés et sélectionnés drastiquement sur des critères mêlant génétique et chémotype afin d'accroître le rendement de leurs feuilles, leur résistance aux parasites et surtout d'optimiser la teneur en 1,8-cinéole et en terpinèn-4-ol selon les demandes du marché [80].

La définition de chémotypes pour *Melaleuca alternifolia* Cheel. a donc permis de sélectionner et de produire aujourd'hui l'huile essentielle la plus intéressante (sur le plan commercial). Cela a également profondément transformé la culture et l'exploitation de cette espèce.

Hussein et *al.* ont étudié les variations de composition chimique de l'huile essentielle de basilic (*Ocimum basilicum* L.) cultivé dans un jardin botanique au Pakistan [95]. Cette étude a montré des variations importantes et significatives entre les saisons (mars, juin, septembre, décembre). Ils ont également testé les activités antioxydantes et antimicrobiennes de ces huiles essentielles. Leurs résultats sont d'abord intéressants parce qu'ils montrent une fois de plus que la composition chimique d'un échantillon a un impact significatif sur l'activité de l'huile essentielle. Dans le cas d'une utilisation thérapeutique d'une huile essentielle, notamment pour ses propriétés antimicrobiennes, ces variations pourront moduler l'efficacité du traitement.

Ces résultats mettent également en lumière l'importance du choix de la période de récolte de la plante. Mais surtout, l'origine de l'huile essentielle et la période de récolte devraient toujours être précisées, notamment dans les études scientifiques. En effet, il est impossible d'interpréter les différences entre deux résultats si plusieurs des principaux facteurs de variation ne sont pas connus. Cette précision n'est pas systématiquement faite. Par exemple, Lee et *al.* ont également étudié l'activité antioxydante de l'huile essentielle d'*Ocimum basilicum* L. mais précisent simplement qu'elle a été obtenue à partir de feuilles sèches venant d'un marché de Californie. On ne connaît donc la période de récolte [96].

P. Santos-Gomes et *al.* ont également montré l'importance de la période de récolte pour la sauge officinale (*Salvia officinalis* L.) sur le profil chimique de l'huile essentielle. Sa composition chimique varie également de manière importante et significative au fil des saisons. Beaucoup de ses composés chimiques restent conformes à la norme ISO 9909 relative à cette huile essentielle [97], mais des molécules majoritaires sortent des bornes à certaines périodes de l'année. C'est le cas de l' α -thuyone, isomère le plus neurotoxique de cette cétone, dont la concentration dépasse le maximum défini (43%) sur les deux sites de culture (environ 46 et 55%) pour les échantillons récoltés en décembre 1999 [65].

Les exemples issus de la littérature scientifique mettent en évidence la grande variabilité de la composition chimique d'une huile essentielle, sous l'influence de l'ensemble des facteurs extérieurs auxquels la plante est soumise, ainsi que les changements d'activité qu'elle entraîne. Cela doit interpeller à tous les niveaux de la chaîne, le choix de la matière première doit se faire en pleine connaissance de ces variations. Celui qui utilise l'huile essentielle à des fins thérapeutiques demande légitimement un produit dont la qualité doit être contrôlée et doit

répondre à des normes assurant qu'elle possède bien l'activité revendiquée sans présenter de toxicité que celle attendue.

En réponse à cette demande et aux enjeux commerciaux de plus en plus conséquents, les filières de production s'organisent pour sélectionner les plantes et adapter les pratiques culturales afin d'obtenir le meilleur résultat possible.

2.2. Dans le choix en thérapeutique

Après avoir vu l'intérêt de l'étude du chémotype dans la définition d'une huile essentielle et le choix d'une matière première d'extraction, nous discuteront dans ce paragraphe de l'intérêt de la prise en compte de la notion de chémotype dans l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles.

En effet, plusieurs huiles essentielles peuvent n'avoir en commun que le nom de la plante dont elles proviennent. Leurs profils chromatographiques sont tellement différents que l'on considère bien deux huiles essentielles distinctes. La composition du romarin à cinéole (*Rosmarinus officinalis* L. ct 1,8-cinéole) est sans doute plus proche de celle de l'eucalyptus radié (*Eucalyptus radiata* Sieber) que de celles des autres romarins. Deux huiles essentielles issues de la même plante ne peuvent donc pas se substituer l'une à l'autre. A l'inverse, il arrive que deux plantes n'ayant aucun lien entre elles produisent des huiles essentielles très proches l'une de l'autre. C'est le cas de la gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens* L., Ericaceae) et du bouleau noir (*Betula nigra* L., Betulaceae) qui produisent tous deux une huile essentielle contenant jusqu'à plus de 99% de salicylate de méthyle.

De ce fait, la connaissance de cette notion est primordiale, que ce soit pour le médecin qui prescrit des huiles essentielles ou le pharmacien qui la conseille à l'officine. Le pharmacien doit également être en mesure de s'assurer que la personne qui sélectionne elle-même ses huiles essentielles connaît bien les enjeux liés à la notion de chimiotype.

A travers les trois exemples suivant, nous verrons qu'il est crucial que le pharmacien interroge convenablement la personne qui demande simplement de l'huile essentielle de romarin, de thym ou de myrte.

2.2.1. Exemple du Romarin

Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) est un arbrisseau à feuilles persistantes de la famille des Lamiaceae. Il pousse spontanément sur tout le pourtour méditerranéen, notamment dans les garigues, sur des sols rocailleux et calcaires. C'est une herbe condimentaire très commune dans la cuisine méditerranéenne, utilisée tant fraîche que séchée.



Figure 28 : Photographie de Romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) dans le massif des Calanques à Marseille (Bouches-du-Rhône) [98].

L'huile essentielle de romarin peut présenter trois profils chimiques différents. On distingue le romarin à camphre (*Rosmarinus officinalis* L. ct camphre) qui se trouve généralement en France et en Espagne. Le deuxième chémotype est le romarin à verbénone et acétate de bornyle (*Rosmarinus officinalis* L. ct verbénone) souvent originaire de Corse. Le romarin à 1,8-cinéole (*Rosmarinus officinalis* L. ct 1,8-cinéole) se retrouve plutôt au Maroc et en Tunisie.

- ❖ L'huile essentielle de romarin à camphre est principalement utilisée en cas de crampes ou de courbatures, elle est également intéressante pour préparer les muscles à l'effort. Son activité anti-inflammatoire est par ailleurs mise à profit dans les atteintes rhumatismales. Elle s'utilise en massage pour soulager les troubles circulatoires. La présence de cétones neurotoxiques et abortives interdit son utilisation par les femmes enceintes, les enfants et les personnes épileptiques. L'usage par voie orale ou atmosphérique est également fortement déconseillé.

- ❖ L'huile essentielle de romarin à 1,8-cinéole est surtout utilisée pour traiter la sphère ORL et pulmonaire, elle a des propriétés anticatarrhales, expectorantes et mucolytiques. C'est un antiseptique pulmonaire. Elle s'utilise également dans les cystites. Stimulant intellectuel, elle est indiquée en cas de fatigue chronique. Cette huile essentielle a un bon profil de tolérance, aucune voie d'administration ne sera interdite. Il ne faut par contre pas l'utiliser pure par voie cutanée car un risque d'irritation existe tout de même. Elle est déconseillée pendant les trois premiers mois de la grossesse.

- ❖ L'huile essentielle de romarin à verbénone et acétate de bornyle présente des propriétés cicatrisantes, bactéricides, expectorantes, mucolytiques. C'est un protecteur et un draineur hépatique très important. C'est également un régulateur endocrinien. Cette huile essentielle est utilisée dans les infections respiratoires et les troubles hépatiques (insuffisance hépatobiliaire, hépatite virale). Elle trouve également son indication dans les asthénies nerveuses et les dépressions. Comme l'huile essentielle à camphre, la présence de cétones restreint son emploi chez les femmes enceintes, les enfants et les sujets épileptiques. Elle ne doit jamais être utilisée en cas de pathologie

cancéreuse hormono-dépendante. Son usage prolongé ne se fera que sur avis d'un spécialiste. Toutes les voies d'administration peuvent être envisagées. [3] [99]

Les huiles essentielles de romarin sont donc un bon exemple de l'attention à porter au choix de l'huile essentielle que l'on va utiliser. Si tous ses chémotypes présentent un intérêt thérapeutique et sont facilement accessibles, leurs profils d'activité et de toxicité obligent à la plus grande prudence pour, d'une part garantir une efficacité du traitement, mais avant tout prévenir un accident, en s'assurant par exemple qu'une huile essentielle de romarin à camphre ne sera pas utilisée par voie orale.

2.2.2. Exemple du Myrte

Le myrte commun (*Myrtus communis* L.) est un arbrisseau du maquis méditerranéen. Ses feuilles, ovales et coriaces sont persistantes. Il développe des fruits ovoïdes, noirs bleuâtres à maturité.

Il est utilisé en Corse, en Sicile et en Sardaigne pour aromatiser le gibier et pour la préparation de liqueur. L'huile essentielle est obtenue par distillation des feuilles.



Figure 29 : Photographie de myrte à Piana (Corse-du-Sud) [100].

La pharmacopée française décrit trois types chimiques pour l'huile essentielle de myrte : le type Maroc, le type Balkans et le type Tunisie. Leurs compositions chimiques sont données dans le tableau 4.

Molécule	Type Maroc		Type Balkans		Type Tunisie	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
α -pinène	20,0	28,0	8,0	25,0	47,0	57,0
Limonène	8,0	15,0	8,0	15,0	6,0	11,0
1,8-cinéole	23,0	36,0	18,0	29,0	15,0	25,0
Linalol	1,5	5,0	7,0	19,0	2,0	4,0
α -terpinéol	2,0	5,0	1,0	4,0	1,0	3,0
Myrténol	0,3	/	0,3	/	/	0,5
Acétate de myrtényle	13,0	25,0	13,0	21,0	/	0,5
Acétate de géranyle	1,5	3,0	1,0	4,0	1,5	3,0
méthyleugénol	/	1,5	/	1,5	/	1,0

Tableau 4 : Composition chimique de l'huile essentielle de Myrte d'après la pharmacopée française [101]

En pratique courante, deux chémotypes se distinguent : *Myrtus communis* L et acétate de myrtényle (appelé myrte rouge) et *Myrtus communis* L et cinéole (myrte vert).

L'huile essentielle de myrte verte est riche en 1,8-cinéole mais également en α -pinène (composé majoritaire). Sa composition est voisine du type Tunisie défini par la Pharmacopée Française. Celle de myrte rouge est sensiblement plus riche en esters terpéniques (acétate de myrtényle principalement) et contient moins d' α -pinène. Elle peut correspondre au type Maroc ou Balkans.

Les deux races chimiques ont des propriétés communes. Elles sont décongestionnantes veineuses, lymphatiques et prostatiques et également antibactériennes. Elles sont indiquées pour traiter les hémorroïdes et les varices. L'activité antispasmodique, imputable aux deux chémotypes, est plus marquée pour le myrte rouge. Toutes deux sont utilisées en cas d'entérocolite spasmodique ou de dysménorrhée.

L'huile essentielle de myrte verte développe d'autres activités, elle est également anticatarrhale et expectorante, employée dans le traitement des sinusites, bronchites, toux grasses et toux du fumeur. Elle est utilisée dans l'insomnie pour préparer au sommeil.

Ces huiles essentielles n'ont pas de toxicité connue aux doses physiologiques, les précautions d'emplois sont celles des huiles essentielles en général. [3] [102]

2.2.3. Exemple du Thym

Le thym (*Thymus vulgaris* L.), aussi appelé farigoule, est un sous-arbrisseau de la famille des Lamiaceae. Il pousse sur les sols sec et caillouteux du Nord de l'Afrique et du Sud de l'Europe (garigues et maquis) où il s'adapte parfaitement à la sécheresse et la chaleur des étés. Il est ancré dans la culture méditerranéenne depuis l'antiquité. Il est aujourd'hui utilisé dans le monde entier comme herbe aromatique mais également comme plante médicinale. L'huile essentielle est obtenue par distillation des sommités fleuries.



Figure 30 : Photographie d'une plante de thym en période de floraison à Cucuron (Vaucluse). [103]

Le thym compte parmi les espèces qui illustrent le mieux la notion de chémotype ; au moins sept races chimiques ont été formellement identifiées : thymol, carvacrol, géraniol, linalol, α -terpinéol, thuyanol et 1,8-cinéole. Un autre chémotype, à p-cymène est parfois décrit.

C'est également un très bon exemple car c'est une des plantes les plus étudiées à ce sujet.

❖ Propriétés générales du thym

Le thym est utilisé par l'Homme depuis des millénaires, d'abord en médecine et pour des rites religieux. Les égyptiens l'utilisaient pour préparer des onguents servant à embaumer les morts. Les grecs et les romains purifiaient et parfumaient l'air ambiant en brûlant des rameaux de thym. Ils prenaient également des bains parfumés au thym, notamment pour se donner force et courage. La liste de ses usages médicaux de la plante s'est considérablement allongée au moyen-âge : crampes abdominales, hoquet, tonique général... Il est par la suite également utilisé pour faciliter la digestion, lutter contre les rhumatismes, améliorer la circulation et stimuler le système nerveux. L'utilisation du thym se développe également dans le traitement des infections respiratoires, digestives et de la vessie.

Aujourd'hui, les propriétés reconnues du thym et de son huile essentielle reposent sur la multiplication des études scientifiques venant confirmer ses usages traditionnels.

L'activité la plus importante du thym est son activité antibactérienne puissante et à large spectre. Elle est principalement due à la présence de phénols (thymol, carvacrol), les huiles essentielles à chénotypes phénoliques se sont montrées très efficaces, même sur des souches résistantes aux antibiotiques traditionnels. Les alcools participent également à cette activité, dans une moindre mesure [104]. Une teneur élevée en phénols ne semble pas garantir à elle seule la meilleure activité antibactérienne, la présence de composés minoritaires de l'huile essentielle est souvent décrite comme indispensable à la potentialisation de leur action [105]. Les huiles essentielles de thym sont utilisées dans les affections ORL, pulmonaires, gastro-intestinales et urinaires. Si le thym est très actif seul, y compris sur *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*, il a été démontré une action additive voire synergique avec plusieurs autres huiles essentielles réputées antibactériennes contre de nombreux pathogènes [104] [106].

Le thym présente par ailleurs une activité antifongique intéressante que ce soit contre les dermatophytes, les moisissures alimentaires (notamment *Aspergillus*, dont il inhibe le développement mycélien et la production d'aflatoxines [107]) et certains phytopathogènes. L'activité antifongique est principalement due à la présence de thymol et de carvacrol. Les alcools terpéniques, les aldéhydes et les cétones y contribuent également [13] [104].

Le thym a par ailleurs des propriétés antiparasitaires et plus particulièrement vermifuges.

L'activité spasmolytique est également une activité majeure de l'huile essentielle de thym, au niveau digestif et respiratoire [108].

L'huile essentielle est carminative, apéritive et cholagogue.

Le thym a des propriétés anti-oxydantes, notamment par les phénols de son huile essentielle (thymol, carvacrol, acide rosmarinique...) [96] [109]. Les chémotypes phénoliques sont donc les plus actifs dans ce domaine.

L'acide rosmarinique confère à l'huile essentielle de thym une activité anti-inflammatoire.

Le thym est aussi un stimulant et tonique général et un immunomodulateur. Il présente une activité anti-inflammatoire.

La composition chimique varie sensiblement d'un chémotype à l'autre. Les propriétés de l'huile essentielle sont donc très différentes ou auront une intensité différente selon le chémotype employé.

❖ Variabilité de la composition chimique de l'huile essentielle de thym

Thompson *et al.* ont étudié la façon dont se répartissent et se comportent les différents chémotypes de l'huile essentielle de thym sur deux sites du Sud de la France. Si sur certains sites on ne retrouve qu'un seul chémotype, ils sont souvent deux ou trois représentés sur une même zone, dans des proportions différentes. Selon leur étude, les chémotypes phénoliques (thymol et carvacrol) contiennent leur composé majoritaire en moindre proportion que les chémotypes non phénoliques ne contiennent leurs propres composés majoritaires, ce qui s'explique par la présence dans les chémotypes phénoliques des précurseurs métaboliques (p-cymène et γ -terpinène) en proportion importante. Ce n'est pas le cas dans les chémotypes non phénoliques. Enfin, lorsqu'un chémotype phénolique est retrouvé dans une zone où il est en minorité au sein de la population, la proportion de son composé majoritaire a tendance à diminuer au profit de ses précurseurs. Par contre, lorsqu'un chémotype non-phénolique est

identifié dans une zone où il n'est pas majoritaire, on observe une augmentation de la concentration du composé spécifique du chémotype majoritaire de la zone considérée [110].

Un certain nombre d'études ont permis d'étudier les facteurs faisant varier la composition chimique de l'huile essentielle de thym :

La **période du cycle végétatif** à laquelle la plante est récoltée change considérablement la composition de l'huile essentielle. Pour le chémotype thymol, plusieurs études montrent que la concentration en phénols (thymol et carvacrol) varie de façon inverse avec celle de leurs précurseurs (p-cymène et γ -terpinène). Les phénols sont à leur niveau maximum en période de floraison (juin dans l'hémisphère Nord) et ils sont à leur minimum dans la période Novembre/Décembre [67] [111]. Une étude portant sur le chémotype 1,8-cinéole en Espagne a trouvé un niveau maximal de 1,8-cinéole pendant la phase de croissance de la plante [112]. Le rendement en huile essentielle atteint son maximum en période de pleine floraison.

Les **facteurs environnementaux** peuvent également modifier la composition chimique de l'huile essentielle obtenue. Josep Torras et *al.* ont étudié la composition chimique de plants de thym récoltés à 1500m d'altitude en Catalogne. Le chémotype identifié est celui à linalol, celui-ci atteignant son maximum à la pleine floraison (60,55%). A une altitude de 300m dans la même région, le chémotype identifié est celui à 1,8-cinéole.

Pour montrer l'adaptation de la composition chimique à l'environnement, ils ont transplanté des plants du premier site (1500m) à une altitude de 700m, dans la même région. La récolte a eu lieu en période de floraison sur les deux sites. Ils ont observé des changements significatifs dans la composition chimique de l'huile essentielle, le linalol diminue en proportion (60,55% à 1500m contre 32,92% à 700m), le carvacrol, absent à 1500m, atteint 27,27% à 700m. Les auteurs avancent deux explications possibles à ce changement : la réponse au stress occasionné par la transplantation, ou la réponse au stress hydrique, le nouveau site étant beaucoup moins humide que le premier [113].

La qualité du sol modifie également rendement et qualité de l'huile essentielle. Le rendement est meilleur sur un sol calcaire que sur un sol sablonneux. La production de thymol sera plus importante lorsque la plante pousse dans un sol sablonneux et moins importante dans un sol argileux. Le calcaire donne une proportion intermédiaire de thymol [72].

Des études sur les **pratiques culturales** ont également été effectuées. Le rendement en huile essentielle diminue à mesure que l'on espace les arrosages, mais également lorsque la densité de plantation augmente. Les conditions de stress, notamment au niveau hydrique, favorisent la production de dérivés phénoliques (thymol et carvacrol) [72] [114] [115].

La fertilisation avec apport en phosphore et en azote a montré sa capacité à augmenter le rendement de la culture en augmentant le volume de plante mais également la teneur en huile essentielle. La concentration en thymol n'en est pas affectée [12].

L'intervention d'une étape de **séchage** de la plante entre la récolte et l'extraction de l'huile essentielle a également un impact. A partir d'une température de 50°C, le rendement est affecté de manière significative. L'atteinte des trichomes par la température entraîne une perte d'huile essentielle. La lyophilisation amène la même perte.

Concernant la composition, les résultats des différentes études sont parfois contradictoires sur l'évolution de la composition chimique de l'huile essentielle de thym pendant le séchage, notamment si l'on observe les concentrations en thymol. Un séchage long semble cependant être défavorable au maintien des monoterpènes. Sz. Sárosi et *al.* avancent dans leur étude que la température de 40°C est le meilleur compromis pour respecter l'intégrité de l'huile essentielle par rapport à la plante fraîche [78] [79].

En résumé, de nombreux facteurs sont susceptibles d'influer sur la composition chimique de l'huile essentielle de thym. Quel que soit le chémotype considéré, le rendement sera maximal au moment de la floraison. Les phénomènes de stress de la plante (sécheresse, terrain pauvre, densité de plantation...) favorisent le développement des phénols dans l'huile essentielle.

❖ Les chémotypes de l'huile essentielle de thym

On dénombre au moins sept chémotypes de l'huile essentielle de thym qui couvrent un large éventail d'activités différentes. On distingue les chémotypes phénoliques (thymol et carvacrol) des chémotypes non phénoliques (géraniol, linalol, α -terpinéol, 1,8-cinéole et thuyanol). Ils ne sont représentés dans des proportions très inégales dans la nature, et surtout tous ne sont pas exploités commercialement.

- Thym à thymol

Le chémotype « thymol » est le plus répandu, présent sur presque toute l'aire de répartition de l'espèce, des sols les plus secs jusqu'aux terrains plus humides. Il est le plus souvent associé à d'autres races chimiques. C'est le chémotype correspondant à la monographie de l'huile essentielle de thym (deux espèces sont acceptées : *Thymus zygis* L. et *Thymus vulgaris* L.) présente dans la Pharmacopée Européenne. Les normes en termes de composition chimique sont rassemblées dans le tableau suivant (Tableau 5).

Il dégage une odeur forte et caractéristique du thym.

Molécule	Minimum (%)	Maximum (%)
Thymol	36,0	55,0
Carvacrol	1,0	4,0
p-cymène	15,0	28,0
Linalol	4,0	6,5
Terpinèn-4-ol	0,2	2,5
γ -Terpinène	5,0	10,0
β -Myrcène	1,0	3,0

Tableau 5 : Composition chimique de l'huile essentielle de thym selon la pharmacopée européenne [116]

L'huile essentielle de thym à thymol a une activité antibactérienne indéniable, sur les bactéries gram+ et gram-. Elle est également fortement antifongique et antivirale. Cela en fait un anti-infectieux général, à large spectre d'action. Le thym à thymol est immunostimulant, expectorant et spasmolytique bronchique. Cette huile essentielle est donc une des huiles essentielles de première intention dans les états infectieux, notamment au niveau pulmonaire mais elle se montre efficace quelle que soit la localisation.

C'est par ailleurs un antalgique et anti-inflammatoire, utilisé en rhumatologie. Ses propriétés sont également digestives : carminative, apéritive, cholagogue.

Cette huile essentielle est un stimulant général.

L'huile essentielle de thym à thymol étant riche en phénols, elle est irritante et dermocaustique. Son utilisation par voie cutanée doit se faire avec prudence et après dilution

dans une huile végétale par exemple. La présence de phénols entraîne également une certaine hépatotoxicité pour des traitements prolongés ou à haute dose.

Elle est déconseillée aux femmes enceintes et allaitantes ainsi qu'aux enfants de moins de six ans. [3] [6]

- Thym à carvacrol

Le type carvacrol est l'autre huile essentielle de thym à phénols. Il se retrouve surtout lorsque les conditions de chaleur et de sécheresse sont très difficiles.

L'huile essentielle de thym à carvacrol retrouve les spécificités des phénols mais ce composé étant encore plus agressif que le thymol, cette huile essentielle est très rarement utilisée. [3] [6]

- Thym à linalol

Le thym à linalol est très répandu, on le trouve principalement en moyenne altitude (à partir de 500m), dans des zones à l'humidité atmosphérique relativement élevée. Son huile essentielle peut contenir plus de 80% de linalol (monoterpénol). Son odeur rappelle celle de la lavande.

C'est une huile essentielle à activité anti-infectieuse: antibactérienne, antivirale, antifongique (notamment contre *Candida albicans*) et vermifuge (ténia, ascaris, oxyures). Il est utilisé dans les infections ORL, broncho-pulmonaires, urinaires et intestinales, et les candidoses. Elle est également tonique, neurotonique et légèrement antispasmodique. Cette huile essentielle a des propriétés antalgiques utilisée dans les rhumatismes musculaires.

Moins agressif que le thym à thymol (il est d'ailleurs parfois appelé thym doux), on préfère utiliser ce chémotype pour les personnes sensibles ainsi que pour les enfants. [3] [6]

- Thym à thuyanol (thujanol)

L'huile essentielle de thym à thuyanol est riche en monoterpénols : thuyanol mais également terpinèn-4-ol, myrcèn-8-ol et linalol. Il est beaucoup moins abondant que les autres thyms, sans réelle spécificité de terrain identifiée. Elle est appréciée car elle développe une grande activité, sans avoir l'hépatotoxicité des chémotypes phénoliques.

Cette huile essentielle est un anti-infectieux très puissant, très réputée dans les infections ORL, broncho-pulmonaires, intestinales et urologiques et gynécologiques. Elle est également active sur les mycoses, cutanées unguéales et gynécologiques.

Sa capacité à stimuler les Immunoglobulines de type A en fait un immunomodulateur certain. Elle est également un tonique et régénérateur hépatocytaire, donc indiquée dans l'insuffisance hépatique, les hépatites virales et les cirrhoses.

L'huile essentielle de thym à thuyanol est un activateur circulatoire, intéressante dans les troubles circulatoires périphériques (syndrome de Raynaud).

Globalement bien tolérée, il est préférable que son utilisation par voie cutanée se fasse après dilution (dermocausticité). [3] [6] [99]

- Thym à géraniol

Le thym vulgaire à géraniol apprécie les sols caillouteux, secs et ensoleillés des terrains d'altitude (autour de 1000m). Son huile essentielle renferme un monoterpénol, le géraniol, et surtout sa forme estérifiée, l'acétate de géranyle. Il dégage une odeur douce et fine, rappelant celle de la rose.

Sa sphère d'action se rapproche du chémotype thuyanol. L'huile essentielle est antibactérienne à large spectre, antifongique et antivirale. Elle est utilisée dans les infections ORL et uro-génital, ainsi que dans les mycoses. Elle est également cardiotonique, neurotonique et utérotonique. Tonique et astringente cutanée, cette huile essentielle est appréciée dans les atteintes cutanées et en cosmétique (elle s'utilise diluée). [3] [6]

- Thym à para-cymène

Le p-cymène est un monoterpène, précurseur de synthèse du thymol et du carvacrol. Cette huile essentielle a une activité antalgique percutanée utilisée dans les rhumatismes et l'arthrose [3].

- Thym à 1,8-cinéole et thym à α -terpinéol

Le chémotype à 1,8-cinéole (oxyde monoterpénique) se retrouve principalement en Espagne. L' α -terpinéol est un alcool monoterpénique.

Ces deux chémotypes ne sont pas ou peu utilisés. Ils sont également moins présents dans la littérature scientifique (bien que reconnus).

Conclusion

Le choix d'un chémotype plutôt qu'un autre se fait en fonction des propriétés recherchées mais également en fonction de la personne qui recevra le traitement. Le chémotype utilisé peut conditionner pour sa part la posologie et la voie d'administration du traitement.

2.3. Le consommateur face au chémotype

Le grand public a souvent une mauvaise connaissance de l'importance de la composition chimique de l'huile essentielle et notamment de ce qu'elle implique. Une personne bien informée sur les critères de qualité d'une huile essentielle vérifiera que l'espèce botanique est bien définie, que l'on a connaissance de la partie de plante utilisée, que le pays de production est indiqué et enfin que l'huile essentielle est dite chémotypée. Ce dernier point est important puisqu'il permet de s'assurer qu'une chromatographie a bien été réalisée et comparée aux références pour l'espèce considérée. Malgré ces vérifications, il persiste des disparités entre des huiles qui semblent en tous points similaires.

Nous avons étudié les compositions chimiques de différentes huiles essentielles commercialisées à destination du public, elles proviennent de différents laboratoires. Les laboratoires, A, B et C commercialisent leurs produits sur internet et mettent à disposition, sur leurs sites, les résultats des chromatographies de chaque lot. Le laboratoire D commercialise ses huiles essentielles en pharmacie, les bulletins d'analyses ont été obtenus sur simple demande.

La première conclusion que l'on retire de cette étude est le manque de précision régnant parfois autour de la dénomination commerciale de l'huile essentielle. Le basilic (*Ocimum basilicum* L.) produit deux chémotypes : le premier contenant majoritairement du méthylchavicol, le second est riche en linalol. On peut cependant voir dans le tableau 6 que les

laboratoires proposent quatre noms différents pour ces deux seuls chémotypes. Les laboratoires B et D, qui ne commercialisent que le chémotype méthyl-chavicol, appellent simplement leurs produits « basilic ». Les laboratoires A et C utilisent pour cette même spécificité biochimique la dénomination « basilic tropical ». Ces quatre huiles proviennent d'Inde.

Concernant le chémotype linalol, le laboratoire A choisi un nom sans équivoque : « basilic doux à linalol » pour son huile produite en Egypte. Au contraire, le laboratoire C entretient le doute puisqu'il qualifie son produit, venu du Népal, de « basilic français ». Rien dans le nom n'évoque le chémotype. Le manque de constance dans la désignation commerciale de ces huiles essentielles est d'autant plus regrettable qu'une autre espèce désignée par le nom « basilic » est fréquemment rencontrée : Le basilic sacré (*Ocimum sanctum* L.). Son activité est bien différente.

Laboratoire	Labo A		Labo B	Labo C		Labo D
Nom commun	Basilic tropical	Basilic doux à linalol	Basilic	Basilic français	Basilic tropical	Basilic
Nom Latin	<i>Ocimum basilicum</i>	<i>Ocimum basilicum</i>	<i>Ocimum basilicum</i>	<i>Ocimum basilicum</i>	<i>Ocimum basilicum</i>	<i>Ocimum basilicum</i>
Origine	Inde	Egypte	Inde	Népal	Inde	Inde
Agriculture biologique	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Partie de plante	Feuilles et fleurs	Feuilles	Parties aériennes fleuries	Feuilles et fleurs	Feuilles et fleurs	Feuilles
Trans-β-ocimène	0,11%	0,74%	0,21%	0,77%	/	0,22%
Méthyl-chavicol	74,47%	0,86%	70,52%	0,27%	79,95%	72,12%
linalol	1,53%	55,10%	19,73%	62,70%	14,74%	19,36%

Tableau 6: Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles de basilic (*Ocimum basilicum* L.) vendues par différents laboratoires.

La deuxième observation que l'on peut faire est la variabilité intra et inter-laboratoire. En étudiant la composition chimique de l'huile essentielle de genévrier commun (*Juniperus communis* L.), on constate que les principaux composés (α -pinène, myrcène) sont présents dans des proportions très différentes (Tableau 7). On retrouve en effet de 28,70% d' α -pinène pour le laboratoire D à 51,65% pour un lot du laboratoire A. On peut donc se questionner sur les conséquences d'une telle différence, cette molécule conférant par exemple l'activité anti-infectieuse à tropisme pulmonaire de l'huile essentielle. Concernant le myrcène, donnant entre autre une activité antalgique à l'huile essentielle, on en retrouve de 3,00% (laboratoire D) à 21,03% (laboratoire A). Notons par ailleurs la variabilité entre les deux lots proposés par le laboratoire A : 3,35% et 21,03% de myrcène ; 23,87% et 10,21% de limonène. On ne retrouve que 3,58% de ce dernier dans une des huiles du laboratoire B.

Or, dans le cas où l'on souhaite se fournir chez le laboratoire A, on ne peut choisir le lot que l'on commande.

Laboratoire	Labo A		Labo B			Labo C	Labo D	
	Genévrier	Genévrier	Genévrier	Genévrier	Genévrier	Genévrier commun	Genévrier	
Nom commun	Genévrier	Genévrier	Genévrier	Genévrier	Genévrier	Genévrier commun	Genévrier	
Nom Latin	<i>Juniperus communis</i>	<i>Juniperus communis</i>	<i>Juniperus communis</i>	<i>Juniperus communis</i>	<i>Juniperus communis</i>	<i>Juniperus communis</i>	<i>Juniperus communis</i>	
Origine	Inde	Inde	Bulgarie	Pays Est	Autriche	Bulgarie	Bulgarie	France
Agriculture biologique	Non Cueillette sauvage	Non Cueillette sauvage	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Partie de plante	Baies	Baies	Baies et rameaux	Baies et rameaux	Baies et rameaux	Baies	Baies et rameaux	Baies et rameaux
α -pinène	51,65%	46,92%	46,79%	47,86%	35,47%	47,24%	36,36%	28,70%
Myrcène	3,35%	21,03%	13,14%	13,41%	12,27%	13,44%	4,31%	3,00%
Limonène	23,87%	10,21%	5,48%	5,56%	3,58%	5,82%	4,42%	4,00%
Germacrène-D	0,40%	2,16%	1,63%	/	3,44%	1,15%	1,08%	/
sabinène	/	/	/	/	11,56%	4,23%	15,5%	17,40%

Tableau 7 : Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles de Genévrier commun (*Juniperus communis* L.) vendues par différents laboratoires

Le thym à linalol (*Thymus vulgaris* et linalol) est un chémotype du thym ayant des propriétés anti-infectieuses, notamment pour la sphère ORL et pulmonaire, intéressante pour traiter les publics sensibles car il présente une moindre agressivité que les chémotypes phénoliques. C'est également un antifongique reconnu. Ces propriétés sont principalement apportées par le linalol.

La composition chimique des huiles essentielles étudiées pour ce chémotype montre des différences importantes selon les lots (Tableau 8). Le pourcentage de linalol varie du simple au double : de 34,71% (laboratoire B) à 68,87% (laboratoire A). Notons que ces deux laboratoires proposent des huiles issues de deux espèces différentes : *Thymus vulgaris* L. et *Thymus zygis* L.

Laboratoire	Labo A		Labo B			Labo C	Labo D
Nom commun	Thym à linalol	Thym à linalol	Thym à linalol	Thym à linalol	Thym à linalol	Thym linalol	Thym à linalol
Nom Latin	<i>Thymus vulgaris</i>	<i>Thymus vulgaris</i>	<i>Thymus zygis</i>	<i>Thymus zygis</i>	<i>Thymus zygis</i>	<i>Thymus vulgaris</i>	<i>Thymus vulgaris</i>
Origine	Espagne	Espagne	Espagne	Espagne	Espagne	Espagne	Espagne
Agriculture biologique	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Partie de plante	Sommités fleuries	Sommités fleuries	Sommités fleuries	Sommités fleuries	Sommités fleuries	Sommités fleuries	Sommités fleuries
Linalol	63,75%	68,87%	40,27%	34,71%	39,23%	39,21%	63,75%
Terpinèn-4-ol	5,96%	5,76%	13,66%	11,78%	/	10,26%	5,96%
α-pinène	2,27%	2,24%	3,11%	/	/	4,08%	2,28%
Myrcène	3,44%	4,18%	8,59%	7,96%	9,06%	6,31%	3,44%
α-terpinène	2,03%	1,99%	4,27%	4,52%	3,68%	3,12%	2,03%
γ-terpinène	3,93%	3,66%	7,60%	8,14%	6,50%	5,66%	3,93%
Thymol	0,45%	/	0,37%	0,51%	0,64%	1,21%	/

Tableau 8 : Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles de Thym à linalol (*Thymus* sp et linalol) vendues par différents laboratoires

Certaines huiles essentielles, au contraire, semblent avoir une composition chimique constante entre les différents lots des différents laboratoires. C'est le cas de l'essence d'orange douce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck). Elle est obtenue par expression à froid du péricarpe des fruits murs. Quelques soient les lots, cette essence est en majorité composée de limonène, il en représente environ 95%. La proportion des autres composants est tout aussi constante (Tableau 9).

Laboratoire	Labo A		Labo B		Labo C	Labo D				
	Nom commun	Nom Latin	Origine	Agriculture biologique	Partie de plante	Limonène	Myrcène	α -pinène	Linalol	Décanal
	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce	Orange douce
	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>	<i>Citrus sinensis</i>
	Brésil	Mexique	Mexique	Mexique	Mexique	Mexique	Costa Rica	Mexique		
	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Péricarpe du fruit	Péricarpe du fruit	Zeste	Zeste	Péricarpe du fruit	Zeste frais	Zeste frais	Zeste frais	Zeste frais	Zeste frais
	95,62%	95,77%	95,41%	95,14%	95,90%	95,03%	95,11%			
	1,68%	2,25%	1,98%	2,03%	1,94%	1,85%	1,95%			
	0,47%	0,54%	0,57%	0,57%	0,54%	0,54%	0,55%			
	0,34%	0,41%	0,37%	0,42%	0,33%	0,44%	0,37%			
	0,26%	0,20%	0,18%	0,20%	0,24%	0,37%	0,19%			

Tableau 9 : Principaux constituants biochimiques d'huiles essentielles d'orange douce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) vendues par différents laboratoires

Nous tirons deux conclusions principales de cette étude de ces quelques huiles essentielles, qui comptent parmi les plus utilisées. La première, c'est la nécessité pour la personne qui achète une huile essentielle de maîtriser les critères de qualité que l'on retrouve sur le conditionnement ; dénomination scientifique de l'espèce, partie de la plante utilisée, origine et chémotype. L'exemple du basilic montre bien que la seule dénomination commune choisie pour la commercialisation est parfois trop confuse pour savoir de quelle huile il s'agit.

La deuxième conclusion de cette étude est que les huiles essentielles ne sont pas des produits standardisés, ni standardisables. Deux huiles essentielles issues de la même partie de la plantes d'une même espèce, cultivées dans le même pays et identifiées comme étant de la même race chimique peuvent avoir des profils chromatographiques aux différences conséquentes.

Le rôle du pharmacien :

Lorsque l'on transpose la problématique du chémotype dans l'exercice officinal quotidien, il apparaît important de prendre le temps de poser les bonnes questions pour apporter le conseil approprié. Le risque est de conseiller une huile essentielle qui ne répond pas au problème mais surtout d'exposer la personne à une toxicité importante.

Il est par exemple impossible de répondre correctement aux attentes d'une personne qui demande simple une « huile essentielle de thym » ou une « huile essentielle de romarin » sans la questionner. Il faut tout d'abord connaître les propriétés de l'huile essentielle que la personne souhaite exploiter pour ensuite déterminer quelle espèce botanique et chémotype convient. Dans l'exemple du romarin, la personne cherche-t-elle à traiter un encombrement bronchique ? Des douleurs musculaires suite à un effort ? Le conseil ne portera pas sur le même chémotype selon l'indication.

Une autre préoccupation concerne la personne qui recevra l'huile essentielle en traitement. Est-ce une personne épileptique ? Si c'est le cas, les races chimiques à camphre et à verbénone sont à éviter. Cette personne est-elle atteinte d'un cancer hormono-dépendant ? Si c'est le cas, le romarin à verbénone ne devra pas être utilisé.

La problématique de l'utilisation de noms communs par le public dépasse la notion de chémotype. Le même type de questionnement devra s'appliquer pour répondre à une demande d'huile essentielle « d'eucalyptus ». En effet, plusieurs huiles essentielles peuvent répondre à cette demande, mais dans ce cas, elles sont issues d'espèces bien différentes. Là encore, les toxicités ne seront pas les mêmes.

Un troisième point à aborder est la voie d'administration envisagée. Certains chémotypes peuvent être plus adaptés que d'autres à un mode d'utilisation. Les huiles essentielles riches en phénols devront par exemple être évitées ou alors être diluées de manière plus importante qu'un autre chimiotype.

Il n'existe pas de cadre réglementaire spécifique aux huiles essentielles, la majorité d'entre elles peuvent donc se trouver dans n'importe quel réseau de distribution. La rigueur et le niveau de contrôle que s'impose le circuit pharmaceutique garantit la qualité des huiles essentielles qu'il distribue. Il est le seul circuit qui assure une bonne traçabilité ainsi que la pharmacovigilance. Il assure le respect des normes qui établissent l'efficacité et la sécurité d'un produit. Cette information est à mettre en avant auprès du public au même titre que la nécessité d'avoir accès à des professionnels correctement formés pour le conseiller.

CONCLUSION

La composition de l'huile essentielle issue d'une plante est extrêmement variable. Cette variabilité est le fruit de l'influence d'une multitude de facteurs s'appliquant au végétal tout au long de son développement. Ces facteurs de variation s'étendent jusqu'à l'extraction et le stockage de l'huile essentielle.

Ce travail avait pour but de montrer le lien entre ces changements de composition et le dynamisme du champ d'action des huiles essentielles. Il en ressort que la notion de chémotype est de plus en plus prise en considération dans le cadre des publications scientifiques car elle apparaît fondamentale pour asseoir les connaissances sur les huiles essentielles en termes d'activité et expliquer la variabilité de celle-ci, et effacer au passage son image de médecine aux résultats aléatoires. Dans un même temps, les autorités tardent à suivre le mouvement. Alors qu'elle est considérée par les aromathérapeutes depuis des dizaines d'années, l'Europe ne l'a introduite dans la réglementation qu'en 2006. Un certain nombre d'huiles essentielles n'ont pas de monographies de référence (AFNOR, ISO, Pharmacopée...).

Mais les résultats vont bien au-delà, ils montrent que même face à des huiles essentielles désignées par le même nom botanique, extraites selon le même procédé, ayant la même origine géographique, la même origine histologique, et le même chémotype annoncé, on peut se trouver en présence de produits très différents. Cela trouve sans doute, en partie, son origine dans l'absence de normes contraignantes régissant la définition d'un chémotype par son producteur. Dans l'exemple du thym, il existe au moins sept races chimiques de l'huile essentielle alors qu'on ne trouve qu'une seule monographie dans la Pharmacopée Européenne, correspondant au chémotype thymol. Il n'est donc pas étonnant de retrouver dans notre étude, des huiles essentielles de « thym à linalol » avec des teneurs en linalol variant du simple au double. Dans le même temps les thym à thymol ont des compositions beaucoup plus homogènes.

La notion de race chimique, si elle constitue une véritable avancée dans la connaissance des huiles essentielles, a ses propres limites. La désignation par un ou deux composés majoritaires

occulte totalement les variations que peuvent connaître d'autres composés, certes minoritaires sur le plan pondéral mais pouvant participer à l'activité de manière non négligeable.

Par ailleurs, les thérapeutes prescripteurs sont pour la plupart sensibles à cette notion et la considèrent. Mais le principe de chémotype est une notion encore trop peu connue du public, pourtant en demande de produits naturels et notamment d'huiles essentielles, pour se soigner « autrement ». Les ouvrages grand public qui la présentent et insistent sur son importance sont minoritaires et dans les faits, on ne retrouve bien souvent qu'une seule fiche traitant des plantes qui développent pourtant plusieurs chémotypes. Les activités présentées ne sont alors celles que d'un seul chémotype, voire un mélange des activités des différents chémotypes. L'aromathérapie est une discipline difficile à maîtriser, de par le grand nombre de paramètres à prendre en compte. Devoir adapter sa pratique à la composition chimique de chaque huile ajoute une difficulté et rend la vulgarisation de cet art encore plus difficile. Il apparaît nécessaire de recevoir une formation de qualité avant de manier les huiles essentielles. Se poser également la question de la vente libre des huiles essentielles, par des personnes qui ne sont parfois ni compétentes ni conscientes des limites de leurs conseils.

ANNEXE 1 : EXEMPLE D'HUILES ESSENTIELLES PRÉSENTANT UN RISQUE DE CONFUSION ENTRE LEURS DENOMINATIONS COMMUNES

Nom commun	Nom latin	Partie de plante utilisée	Composés majoritaires	Principales indications et précautions d'emploi particulières
Basilic exotique	<i>Ocimum basilicum</i> L.	Sommité fleurie	Chavicol méthyl- éther, Linalol	<ul style="list-style-type: none"> - Tonique du système nerveux central, vitalisante et anti-stress. - Antispasmodique puissante, tonique digestif.
Basilic sacré	<i>Ocimum sanctum</i> L.	Feuille	Méthyl-eugénol, β -caryophyllène	<ul style="list-style-type: none"> - Stimulante du système nerveux et physique. - Anti-infectieuse utilisée dans l'acné. - Anti-oxydante.
Camomille allemande (Matricaire)	<i>Matricaria recutita</i> L.	Fleur	Farnésène, chamazulène, oxyde de bisabolol	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-inflammatoire puissante, anti-allergique, antiprurigineuse. - Antispasmodique. - <i>Usage interne restreint.</i>
Camomille romaine	<i>Chamaemelum nobile</i> (L.) All.	Fleur	Angélate d'isobutyle, angélate d'isoamyle	<ul style="list-style-type: none"> - Sédatif du système nerveux central. - antispasmodique. - Anti-inflammatoire, antalgique, antiprurigineuse, anti-allergique.

Cannelier de Ceylan Feuille	<i>Cinnamomum verum</i> J.Presl	Feuille	Eugénol	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne à large spectre, antivirale, fongicide, antiparasitaire. - Tonique et stimulant général. - <i>Dermocaustique, utilisation diluée à 20% maximum.</i> - <i>Utilisation sur une période courte de préférence.</i>
Cannelier de Ceylan Écorce	<i>Cinnamomum verum</i> J.Presl	Écorce	Cinnamaldéhyde	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne à large spectre, antivirale, fongicide, antiparasitaire, insecticide et acaricide. - Stimulante physique et psychique. - <i>Dermocaustique : ne pas utiliser pure (50% maximum). Cannelle de Chine plus riche en Cinnamaldéhyde que la cannelle de Ceylan.</i> - <i>Diffusion déconseillée, ou en quantité très faible.</i>
Cannelier de Chine	<i>Cinnamomum aromaticum</i> Ness	Rameaux feuillés	Cinnamaldéhyde	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Dermocaustique : ne pas utiliser pure (50% maximum). Cannelle de Chine plus riche en Cinnamaldéhyde que la cannelle de Ceylan.</i> - <i>Diffusion déconseillée, ou en quantité très faible.</i>
Cèdre de l'Atlas	<i>Cedrus atlantica</i> (Manetti ex Endl.) Carrière	Bois	Himachalènes, atlantones	<ul style="list-style-type: none"> - Lymphotonique et drainante. - Puissant lipolytique.
Cèdre de l'Himalaya	<i>Cedrus deodara</i> (Roxb ex D.Don) G.Don	Bois	Himachalènes, atlantones	<ul style="list-style-type: none"> - Régénérant cutané et tonique du cuir chevelu. - <i>Abortive et neurotoxique à long terme.</i>
Cèdre de Virginie	<i>Juniperus virginiana</i> L.	Bois	Thujopsène, cédrol, cédrene	<ul style="list-style-type: none"> - Décongestionnant veineux et lymphatique. - Antifongique et antiseptique.
Citronnelle de Ceylan	<i>Cymbopogon nardus</i> (L.) Rendle	Partie aérienne	Citral, géraniol, citronnellol	<ul style="list-style-type: none"> - Répulsive des moustiques et anti-inflammatoire. Activité plus marquée de la citronnelle de Ceylan.
Citronnelle de Java	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt	Partie aérienne	Citronnellal, géraniol, citronnellol	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse. Activité plus marquée de la citronnelle de Ceylan. - La citronnelle de Ceylan a une activité antispasmodique.
Eucalyptus citronné	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.	Feuille	Citronnellal, citronnellol, isopulégol	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-inflammatoire, antidouleur et antirhumatismale. - Répulsive des moustiques.
Eucalyptus globuleux	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.	Feuille	1,8-cinéole	<ul style="list-style-type: none"> - Expectorant et anti-infectieux de la sphère pulmonaire. - Rafraîchissante. - <i>Dermocaustique, à utiliser diluée.</i> - <i>Ne pas utiliser par voie interne.</i>

Eucalyptus mentholé	<i>Eucalyptus dives</i> Schauer	Feuille	Pipéritone, α -phellandrène	<ul style="list-style-type: none"> - Mucolytique, lipolytique. - Drainante au niveau hépatique et rénal. - <i>Riche en cétones (pipéritone).</i>
Eucalyptus radié	<i>Eucalyptus radiata</i> Sieber	Feuille	1,8-cinéole, α -terpinéol	<ul style="list-style-type: none"> - Expectorante, anti-infectieuse et décongestionnante nasale. - Rafraîchissante. - <i>Mieux tolérée que l'Eucalyptus globuleux.</i>
Eucalyptus smithii	<i>Eucalyptus smithii</i> R. T. Baker	Feuille	1,8-cinéole, limonène, α -pinène	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse et stimulante immunitaire. - <i>Utilisation en interne à éviter.</i>
Gaulthérie couchée	<i>Gaultheria procumbens</i> L.	Feuille	Salicylate de méthyle	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-inflammatoire et antidouleur puissante. - <i>Irritante à l'état pur, dilution à 20% recommandée.</i>
Gaulthérie odorante	<i>Gaultheria fragrantissima</i> Wall.	Feuille	Salicylate de méthyle	
Lavande aspic	<i>Lavandula latifolia</i> Medik.	Sommité fleurie	1,8-cinéole, linalol, camphre	<ul style="list-style-type: none"> - Cicatrisante, calmante et antifongique. Très indiquée dans les affections cutanées. - Apaise les piqûres d'insectes. - Anticatarrhale et expectorante. - <i>Précautions liées à la présence de camphre (cétone).</i>
Lavande vraie / Lavande fine / Lavande officinale	<i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	Sommité fleurie	Linalol, acétate de linalyle	<ul style="list-style-type: none"> - Cicatrisante, régénérante et antiseptique cutanée. Indiquée dans de nombreuses affections cutanées (brûlures, psoriasis, acné, mycose...). - Relaxante et apaisante, sédatrice. Activité encore plus marquée pour les huiles d'altitude, plus riches en acétate de linalyle. - Antiseptique générale. - Tonicardiaque et hypotensive. - Anti-inflammatoire et antalgique.
Lavandin	<i>Lavandula x intermedia</i> Emeric. ex Loisel	Sommité fleurie	Linalol, acétate de linalyle, camphre	<p>Il existe 3 variétés (ou clones) de lavandin : grosso, abrial et super. Leurs compositions chimiques sont proches.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Calmante et sédatrice. - Décontracturante et Anti-inflammatoire. - <i>Précautions liées à la présence de camphre (cétone), en faible quantité.</i>

Menthe des champs	<i>Mentha arvensis</i> L.	Partie aérienne	Menthol, menthone, isomenthone	<ul style="list-style-type: none"> - Tonique cardiaque, digestive, pancréatique et nerveuse. - Rafrâchissante, anesthésique et antalgique.
Menthe poivrée	<i>Mentha x piperita</i> L.	Partie aérienne	Menthol, menthone	<ul style="list-style-type: none"> - Décongestionnante nasale. - Effet positif sur les nausées et le mal des transports. - <i>Irritante et effets réfrigérant : utilisation diluée. Jamais en bain.</i> - <i>Diffusion uniquement à très faible dose.</i> - <i>Stupéfiante à haute dose.</i> - <i>Précautions liées à la présence de cétones en quantité importante.</i>
Menthe verte	<i>Mentha spicata</i> L.	Partie aérienne	Carvone, limonène	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-inflammatoire et cicatrisante. - Mucolytique. - Tonique digestive. - <i>Carvone (cétone) potentiellement neurotoxique et abortive.</i> - <i>Diffusion uniquement à très faible dose. Jamais en bain.</i>
Origan compact	<i>Origanum compactum</i> Bentham	Sommité fleurie	Carvacrol, thymol	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse puissante à large spectre d'action, antibactérienne et antivirale majeure, antifongique. - Fortifiante en cas de fatigue nerveuse ou physique.
Origan vulgaire	<i>Origanum vulgare</i> L.	Sommité fleurie	Carvacrol	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Dermocausticité des phénols : utilisation diluée à 20% recommandée.</i> - <i>Hépatotoxicité des phénols. Le carvacrol, plus agressif, est présent en plus grande quantité dans l'huile d'origan vulgaire.</i>
Sauge officinale	<i>Salvia officinalis</i> L.	Partie aérienne	α -thuyone, β -thuyone camphre, 1,8-cinéole	<ul style="list-style-type: none"> - Activité anti-infectieuse utilisée dans les troubles cutanés. - Lipolytique. - Régule la transpiration. - <i>Riche en cétones, notamment en thuyone, neurotoxique et abortive. Utilisation à limiter au maximum, en quantité et dans le temps. Usage interne à éviter.</i>
Sauge sclarée	<i>Salvia sclarea</i> L.	Partie aérienne	Linalol, acétate de linalyle, sclaréol	<ul style="list-style-type: none"> - Activité œstrogène-like. Régule les troubles menstruels et de la ménopause. - Régule les sécrétions de transpiration et de sébum. Effet positif sur les cheveux gras et les pellicules. - <i>Prudence liée à son activité hormonale chez la femme.</i> - Contre-indiquée en cas d'antécédent de cancer hormono-dépendant.

Thym à feuilles de sarriette	<i>Thymus saturejoides</i> Coss. & Balansa	Sommité fleurie	Bornéol, α -terpinéol, carvacrol	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne majeure, à large spectre d'action. Antiparasitaire et modulatrice de l'immunité. - Tonique générale. - <i>Dermocaustique, à diluer à 20%.</i>
Thym à géraniol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct géraniol	Sommité fleurie	Géraniol, acétate de géranyle	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne à large spectre, antifongique et antivirale. - Cardiotonique, neurotonique et utérotonique. - Tonique et astringente cutanée. - <i>Toujours diluée pour un usage cutané.</i>
Thym à linalol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct linalol	Sommité fleurie	Linalol, terpinène-4-ol	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne, antivirale, antifongique et vermifuge. - Tonique général et légèrement antispasmodique. - Activité antalgique (rhumatismes musculaires) - <i>Toujours diluée pour un usage cutané.</i>
Thym à thuyanol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct thuyanol	Sommité fleurie	Thuyanol, linalol, terpinène-4-ol, myrcène-8-ol	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse puissante (proche des chémotypes phénoliques, sans leur hépatotoxicité), stimule l'immunité (IgA) - Stimulante et régénératrice hépatique. - Stimulante circulatoire. - <i>Utilisation cutanée de préférence diluée.</i>
Thym à thymol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct thymol	Sommité fleurie	Thymol, p-cymène, γ -terpinène	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse générale, puissante et à large spectre, immunostimulante. - Expectorante, spasmolytique bronchique. - Antalgique et anti-inflammatoire (rhumatologie). - Carminative, apéritive et cholagogue. - Stimulant général. - <i>Dermocaustique et irritante, à diluer pour un usage cutané.</i> - <i>Hépatotoxicité des phénols : usage interne limité en dose et en durée.</i>

ANNEXE 2 : EXEMPLE D'HUILES ESSENTIELLES PRÉSENTANT UN RISQUE DE CONFUSION PAR L'EXISTENCE DE PLUSIEURS CHÉMOTYPES

Nom commun	Nom latin	Composés majoritaires	Principales indications et précautions d'emploi particulières
Marjolaine à coquille	<i>Origanum majoranum</i> L.	Terpinèn-1,4-diol, trans-thujanol, γ -terpinène	<ul style="list-style-type: none"> - Parasympathicotonique puissante, neurotonique et tonique physique. - Antispasmodique. - Antibactérienne et fongicide. - Anti-inflammatoire et antalgique percutanée. - <i>Dermocaustique (dilution à 20%)</i>.
Marjolaine à thujanol	<i>Origanum majoranum</i> L. et thujanol	Terpinèn-4-ol, trans-thujanol, cis-thujanol, γ -terpinène	<ul style="list-style-type: none"> - Antifongique, antivirale et antibactérienne puissante. - Stimule et réchauffe les muscles. - <i>Dermocaustique (dilution à 20%)</i>.
Myrte rouge	<i>Myrtus communis</i> L. et acétate de myrtényle	1,8-cinéole, Acétate de myrtényle	<ul style="list-style-type: none"> - Décongestionnante veineuse, lymphatique et prostatique. - Antispasmodique. - Antibactérienne. - Expectorante, mucolytique.
Myrte vert	<i>Myrtus communis</i> L. et cinéole	1,8-cinéole, α -pinène	<ul style="list-style-type: none"> - Décongestionnante veineuse, lymphatique et prostatique. - Antibactérienne. - Expectorante et anticatarrhale. - Prépare au sommeil.

Romarin à camphre	<i>Rosmarinus officinalis</i> L. ct camphre	1,8-cinéole, α -pinène, camphre	<ul style="list-style-type: none"> - Relaxante et décontracturante musculaire. Prépare à l'effort. - Anti-inflammatoire. - <i>Présences de cétones neurotoxiques. Usage par voie orale ou en diffusion déconseillé.</i>
Romarin à cinéole	<i>Rosmarinus officinalis</i> L. ct cinéole	1,8-cinéole	<ul style="list-style-type: none"> - Expectorante, anticatarrhale et mucolytique. Antiseptique pulmonaire. - Stimulant intellectuel.
Romarin à verbénone	<i>Rosmarinus officinalis</i> L. ct verbénone	Verbénone, acétate de bornyle	<ul style="list-style-type: none"> - Bactéricide, expectorante et mucolytique. - Cicatrisante. - Protectrice et drainante hépatique. - <i>Présences de cétones neurotoxiques. Usage par voie orale ou en diffusion déconseillé.</i>
Thym à géraniol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct géraniol	Géraniol, acétate de géranyle	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne à large spectre, antifongique et antivirale. - Cardiotonique, neurotonique et utérotonique. - Tonique et astringente cutanée. - <i>Toujours diluée pour un usage cutané.</i>
Thym à linalol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct linalol	Linalol, terpinèn-4-ol	<ul style="list-style-type: none"> - Antibactérienne, antivirale, antifongique et vermifuge. - Tonique général et légèrement antispasmodique. - Activité antalgique (rhumatismes musculaires) - <i>Toujours diluée pour un usage cutané.</i>
Thym à thuyanol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct thuyanol	Thuyanol, linalol, terpinèn-4-ol, myrcèn-8-ol	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse puissante (proche des chémotypes phénoliques, sans leur hépatotoxicité), stimule l'immunité (IgA) - Stimulante et régénératrice hépatique. - Stimulante circulatoire. - <i>Utilisation cutanée de préférence diluée.</i>
Thym à thymol	<i>Thymus vulgaris</i> L. ct thymol	Thymol, p-cymène, γ -terpinène	<ul style="list-style-type: none"> - Anti-infectieuse générale, puissante et à large spectre, immunostimulante. - Expectorante, spasmolytique bronchique. - Antalgique et anti-inflammatoire (rhumatologie). - Carminative, apéritive et cholagogue. - Stimulant général. - <i>Dermocaustique et irritante, à diluer pour un usage cutané.</i> - <i>Hépatotoxicité des phénols : usage interne limité en dose et en durée.</i>

INDEX DES PLANTES

A

Abies sibirica Ledeb.96
Allium cepa L.13, 103
Allium sativum L. 103
Aniba rosaedora Ducke92, 113
Apium graveolens L. 103
Artemisia absinthium L.....15, 64, 113
Artemisia annua L.....83
Artemisia arborescens L.15
Artemisia dracunculus L.98
Artemisia herba alba Asso.....15
Artemisia pontica L.....15
Artemisia roxburghiana Besser81
Artemisia vulgaris L.15, 64

B

Betula nigra L..... 116
Brassica juncea (L.) Czernj. et Cosson.....15
Bulnesia sarmienti Lorentz ex. Griseb.12

C

Cananga odorata (Lam.) Hook.f. &
Thomson96, 97
Capsicum annuum L.68
Cedrus atlantica (Manetti ex Endl.)
Carrière44, 140
Cedrus deodara (Roxb ex D.Don) G.Don140

Chamaemelum nobile (L.) All..... 98, 139
Chenopodium ambrosioides L..... 15
Chenopodium anthelminticum L..... 15
Cinnamomum aromaticum Ness 94, 140
Cinnamomum camphora L..... 67
Cinnamomum verum J.Presl 12, 13, 74, 91,
94, 140
Citrus aurantium L. 47, 66, 75, 96
Citrus bergamia Risso & Poitet 13
Citrus reticulata Blanco..... 13
Citrus sinensis (L.) Osbeck..... 14, 17, 134
Commiphora myrrha (T. Nees) Engl..... 12
Coriandrum sativum L..... 75
Cymbopogon citratus (DC.) Stapf 22
Cymbopogon martinii Stapf..... 79, 92
Cymbopogon nardus (L.) Rendle..... 140
Cymbopogon winterianus Jowitt 79, 92, 94,
140

E

Eucalyptus citriodora Hook. 94, 140
Eucalyptus dives Schauer 141
Eucalyptus globulus Labill. 27, 73, 101, 140
Eucalyptus grandis Hills ex maiden..... 57
Eucalyptus radiata Sieber 73, 116, 141

F

Foeniculum vulgare L. 15, 86

G

- Gaultheria fragrantissima* Wall..... 141
Gaultheria procumbens L.13, 52, 95, 98,
116, 141

H

- Helichrysum italicum* (Roth) G.Don ..13, 98,
100
Hyssopus officinalis L.....16

I

- Illicium verum* Hook. F.12, 15

J

- Jasminum grandiflorum* L.....36
Juniperus communis L.....22, 89, 132
Juniperus sabina L.16
Juniperus virginiana L.12, 140

L

- Laurus nobilis* L.78
Lavandula angustifolia Mill. .11, 12, 22, 41,
43, 73, 75, 80, 92, 96, 98, 102, 141
Lavandula latifolia Medik.....11, 73, 141
Lavandula x intermedia Emeric. ex Loisel
.....84, 141
Levisticum officinale W.D.J.Koch..... 103

- Lippia citriodora* Kunth 75, 94

M

- Majorana hortensis* Moench..... 42
Matricaria recutita L. 43, 66, 92, 139
Melaleuca alternifolia Cheel 22, 42, 82, 84,
86, 114
Mentha aquatica L..... 44
Mentha arvensis L..... 142
Mentha pulegium L. 100
Mentha spicata L. 44, 79, 100, 112, 142
Mentha x piperita L.. 14, 40, 44, 45, 75, 78,
79, 81, 82, 97, 142
Myristica fragrans Houtt. 99
Myrtus communis L..... 119, 121, 144

N

- Nardostachys jatamansi* (D.Don) DC. 13

O

- Ocimum basilicum* L.14, 115, 130, 131, 139
Ocimum gratissimum L. 77
Ocimum sanctum L. 131, 139
Origanum compactum Bentham 142
Origanum majorana L..... 78, 144
Origanum vulgare L. 22, 74, 78, 91, 142

P

<i>Pelargonium graveolens</i> L'Hér. ...	78, 96, 98
<i>Picea mariana</i> Mill.....	89, 97
<i>Pimenta dioica</i> L.	39
<i>Pimpinella anisum</i> L.....	15, 27, 98
<i>Pinus abies</i> L.	89
<i>Pinus pinaster</i> L.	89
<i>Pinus sylvestris</i> L.	89

R

<i>Rosa x damascena</i> Mill.....	12, 42, 66, 68
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	12, 74, 96, 98, 100, 116, 117, 118, 145
<i>Ruta graveolens</i> L.	16

S

<i>Salvia officinalis</i> L. ..	16, 44, 76, 80, 83, 115, 142
<i>Salvia sclarea</i> L.	13, 44, 67, 93, 142

<i>Santalum album</i> L.	13
<i>Santalum spicatum</i> A.DC.	66
<i>Sassafras albidum</i> (Nutt.) Nees	16
<i>Satureja</i>	13, 84, 91
<i>Solanum lycopersicum</i> L.....	68
<i>Syzygium aromaticum</i> L.....	46, 69, 91, 97

T

<i>Tanacetum annuum</i> L.	13
<i>Tanacetum vulgare</i> L.	15
<i>Thuya koraenensis</i> Nakai.....	16
<i>Thuya occidentalis</i> L.....	16, 44
<i>Thuya plicata</i> Donn ex D. Don.....	16
<i>Thymus saturejoides</i> Coss. & Balansa ..	143
<i>Thymus vulgaris</i> L.....	11, 18, 22, 48, 74, 76, 80, 83, 92, 122, 127, 133, 143, 145
<i>Thymus zygis</i> L.	127, 133

BIBLIOGRAPHIE

- [1] EDQM. *Huiles essentielles – Aetherolea*. Pharmacopée Européenne (2017). 9^{ème} éd.
- [2] Keefover-Ring K., Thompson J.D., Linhart Y.B. *Beyond six scents: defining a seventh Thymus vulgaris chemotype new to southern France by ethanol extraction*. Flavour and fragrance journal, 24 : 117-122, 2009.
- [3] Franchomme P., Pénoël D. *L'aromathérapie exactement. Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles*. Roger Jollois (2001). 445p.
- [4] Fernandez X., Chemat F. *La chimie des huiles essentielles*. Editions Vuibert (2012). 288p.
- [5] Kaloustian J., Hadji-Minaglou F. *La connaissance des huiles essentielles. Qualitologie et aromathérapie*. Springer (2012). 210p.
- [6] Faucon M. *Traité d'aromathérapie scientifique et médicale*. Sang de la terre (2012). 880p.
- [7] Burt S. *Essential oils : their antibacterial properties and potential applications in food - a review*. International journal of food microbiology, 94 : 223-253, 2004.
- [8] Garneau F.X. *Huiles essentielles : de la plante à la commercialisation - Manuel pratique*. Corporation Laseve, Université du Québec à Chicoutimi (2005). 185p.
- [9] Article D4211-13 du Code de la Santé Publique.
- [10] Article 514 bis du Code Général des Impôts.
- [11] Karande P., Mitragotri S. *Enhancement of transdermal drug delivery via synergistic action of chemicals*. Biochimica and biophysica acta, 1788 (11) : 2362 – 2373, 2009.
- [12] Baser K.H.C., Buchbauer G. *Handbook of essential oils : science, technology and applications*. CRC Press (2009). 1^{ère} éd. 991p.
- [13] Kumar A., Shukla R., Singh P., Prasad C.S., Dubey N.K. *Assessment of Thymus vulgaris L. essential oil as a safe botanical preservative against post harvest fungal infestation of food commodities*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 9 : 575–580, 2008.

- [14] Furet A., Bellenot D. *Les huiles essentielles dans la protection des cultures: une voie en cours d'exploration*. Institut technique interprofessionnel des plantes médicinales, aromatiques et industrielles (ITEIPMAI). 2013.
- [15] Chavassieux D. *Les huiles essentielles en protection des cultures ? Analyse et Enquêtes*. Institut Technique de l'Agriculture Biologique (ITAB). 2014.
- [16] *Règlement (CE) N° 1223/2009 du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques*. Journal officiel de l'union européenne, L 342/52, 2009
- [17] Lair P.-Y. *A propos des 26 allergènes de la directive 2003/15/CE*. Thèse pour le diplôme d'état de docteur en Pharmacie. Université de Nantes, 2006.
- [18] Krausz M. *Le marché mondial du lavandin, de la lavande. Perspectives*. Centre d'Etude et de Développement Durable Euroméditerranéen (CEDDEM). http://www.ceddem.org/maj/upload/publications/fichier_4.pdf. Consulté le 09/08/2016.
- [19] Kabera Nzeyumwami J. *Caractérisation des huiles essentielles de trois plantes aromatiques : Hyptis Spicigera, Pluchea Ovalis et Laggera Aurita*. DEA. Université de Lome, Togo, 2004.
- [20] De Sousa D.P. *Medicinal Essential Oils: Chemical, Pharmacological and Therapeutic Aspects*. Nova Science Publishers (2012). 1ère éd. 236p.
- [21] Lawrence B.M. *Essential oils, volume 9 :2008-2011*. Allured Pub Corp (2012). 9^{ème} éd. 284p.
- [22] Dudareva N., Pichersky E. *Metabolic engineering of plant volatiles*. Current opinion in biotechnology, 19 : 181-189, 2008.
- [23] Caissard J.C., Joly C., Bergougnoux V., Hugueney P., Mauriat M., Baudino S. *Secretion mechanisms of volatile organic compounds in specialized cells of aromatic plants*. Recent Research Developments in Cell Biology, 2 : 1-15, 2004

- [24] Figueredo G. *Étude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne*. Thèse pour le diplôme de docteur d'université (chimie organique). Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007.
- [25] Svoboda K.P., Svoboda T.G., Syred A. *Secretory structures of aromatic and medicinal plants*. Microscopix Publications (2000). 60p.
- [26] Howard L.. Tomato leaf (non datée, Dartmouth college, Hanover, États-Unis). Photographie en microscopie électronique à balayage. In Ripple Electron Microscope Facility. Disponible sur <http://remf.dartmouth.edu/images/TomatoLeafSEM/tomatoleafsemcatalog.html> (consulté le 07/02/2017).
- [27] Duval L. *Les huiles essentielles à l'officine*. Thèse pour le diplôme d'état de docteur en Pharmacie. Université de Rouen, 2012.
- [28] AFNOR (Association Française de Normalisation). *Huiles essentielles, recueil de normes françaises*. AFNOR (1996). 5^{ème} éd.
- [29] Lucchesi M.E. *Extraction sans solvant assistée par les micro-ondes*. Thèse pour le diplôme de docteur en sciences (chimie). Université de la Réunion, 2005.
- [30] Tuley de Silva K. *A manual on the essential oil industry*. United Nations Industrial Development Organization (1995). 232p.
- [31] Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., Rakesh D.D., *Extraction technologies for aromatic and medicinal plants*. United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology (2008). 260p.
- [32] Piochon M. *Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne : composition chimique, activités pharmacologiques et hémi-synthèse*. Mémoire pour la maîtrise en ressources renouvelables. Université du Québec à Chicoutimi, 2008.
- [33] Dugo G., Di Giacomo A. *Citrus, the genus Citrus*. Taylor & Francis (2002). 565p.

- [34] Périno-Issartier S., Ginies C., Cravotto G., Chemata F. *A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation*. Journal of chromatography A, 1305 : 41-47, 2013.
- [35] Gaspar F., Leeke G. *Comparison Between Compressed CO2 Extracts and Hydrodistilled Essential Oil*. Journal of essential oil research, 16 : 64-68, 2004.
- [36] Thavanapong N., Wetwitayaklung P., Charoenteeraboon J. *Comparison of Essential Oils Compositions of Citrus maxima Merr. Peel Obtained by Cold Press and Vacuum Steam Distillation Methods and of Its Peel and Flower Extract Obtained by Supercritical Carbon Dioxide Extraction Method and Their Antimicrobial Activity*. Journal of essential oil research, 22 : 71-77, 2010.
- [37] Farhat A. *Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application*. Thèse pour le diplôme de docteur en sciences (sciences des procédés, sciences des aliments). Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, 2010.
- [38] Kosar M., Ozek T., Kurkcuoglu M., Baser K.H.C. *Comparison of Microwave-Assisted hydrodistillation and hydrodistillation methods for the fruit essential oils on Foeniculum vulgare*. Journal of essential oil research, 19 : 426-429, 2007.
- [39] Golmakani M.T., Rezaei K. *Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from Thymus vulgaris L*. Food chemistry, 109 : 925–930, 2008.
- [40] Gavahian M., Farahnaky A., Javidnia K., Majzoobi M. *Comparison of ohmic-assisted hydrodistillation with traditional hydrodistillation for the extraction of essential oils from Thymus vulgaris L*. Innovative food science and emerging technologies, 14 : 85-91, 2012.
- [41] Lucchesi M.E., Chemat F., Smadja J. *Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs : comparison with conventional hydro-distillation*. Journal of chromatography A, 1043 : 323-327, 2004.

- [42] Filly A., Fernandez X., Minutti M., Visinoni F., Cravotto G. *Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs- From laboratory to pilot and industrial scale*. Food chemistry, 150 : 193-198, 2014.
- [43] El Kalamouni C. *Caractérisations chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées*. Thèse pour le diplôme de docteur en sciences (sciences des agroressources). Université de Toulouse, 2010.
- [44] Fischer N., Nitz., Drawert F. *Original flavour compounds and the essential oil composition of marjoram (*Majorana hortensis moench*)*. Flavour and fragrance journal, 2 : 55-61, 1987.
- [45] Ramadan M., Goeters S., Watzer B., Krause E., Lohmann K., Bauer R. et al. *Chamazulene carboxylic acid and matricin : a natural profen and its natural prodrug, identified through similarity to synthetic drug substances*. Journal of natural products, 69 : 1041-1045, 2006.
- [46] Morel J.M. *Traité pratique de phytothérapie*. Grancher (2008). 620p.
- [47] AFNOR (Association Française de Normalisation). *Norme ISO 4720 : 2009 (fr) Huiles essentielles – Nomenclature*. AFNOR (2009). 3^{ème} éd.
- [48] AFSSAPS (Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé). *Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles*. AFSSAPS, 2008.
- [49] Braun N.A., Meier M., Hammerschmidt F.J. *New Caledonian Sandalwood Oil — a Substitute for East Indian Sandalwood Oil?* Journal of essential oil research, 17 : 477-480. 2005.
- [50] Roubaudi L. *Citrus aurantium L.* (Crète, 2014). Photographie dans Tela Botanica. Disponible sur www.tela-botanica.org (consulté le 25/03/2017).
- [51] Laforet J. *Connaissance du profil chromatographique d'huiles essentielles pour un meilleur conseil à l'officine : Relation structure / activité – toxicité*. Thèse pour le diplôme de docteur en Pharmacie. Aix-Marseille université, 2012.

- [52] Dolatabad S.S., Moghaddam M., Chalajour H. *Essential oil composition of four Ocimum species and varieties growing in Iran*. Journal of essential oil research, 26 : 315-321, 2014.
- [53] Nicoletti M., Toniolo C. (2012) *HPTLC fingerprint: a modern approach for the analytical determination of botanicals*. Brazilian Journal of Pharmacology, 21(5) :818-823. 2011.
- [54] Dudareva N., Negre F., Nagegowda D.A., Orlova I. *Plant volatiles : recent advances and future perspectives*. Critical reviews in plant sciences, 25 : 417-440. 2006.
- [55] Sangwan N.S., Farooqi A.H.A., Shabih F., Sangwan R.S. *Regulation of essential oil production in plants*. Plant growth regulation, 34 : 3-21. 2001.
- [56] Thormar H. *Lipids and essential oils as antimicrobial agents*. Wiley (2011). 315p.
- [57] Breitmaier E. *Terpenes : Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*. Weinheim : Wiley (2006). 214p.
- [58] Dewick P.M. *Médicinal Natural Products : a biosynthetic approach*. John Wiley & Sons (2002). 2^{ème} éd. 2002. 507p.
- [59] Guitton Y. *Diversité des composés terpéniques volatils au sein du genre Lavandula : aspects évolutifs et physiologiques*. Thèse pour le diplôme de docteur en sciences (biologie et physiologie végétales). Université de Saint-Etienne, 2010.
- [60] Besombes C. *Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques. Applications généralisées*. Thèse pour le diplôme de docteur en sciences (génie des procédés industriels). Université de La Rochelle, 2008.
- [61] Bruneton J. *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. Eds Tec&Doc (2009). 4^{ème} éd. 1269p.
- [62] Granger R., Passet J. *Thymus vulgaris spontané de France : Races chimiques et chemotaxonomie*. Phytochemistry, 12 : 1683-1691. 1973.

- [63] Gaspar F., Leeke G. *Essential oil from Origanum vulgare L. ssp. Virens (Hoffm. et Link) letswaart : content, composition and distribution within the bracts*. Journal of essential oil research, 16 : 82-84. 2004.
- [64] Kaul P.N., Bhattacharya A.K., Rajeswara Rao B.R., Syamasundar K.V., Ramesh S. *Volatile constituents of essential oils isolated from different parts of cinnamom (Cinnamomum. zeylanicum Blume)*. Journal of the science of food and agriculture, 83 : 53-55. 2003.
- [65] Santos-Gomes P.C., Fernandes-Ferretra M. *Organ- and seasonal-dependant variation in the essential oil composition of Salvia officinalis L. cultivated at two different sites*. Journal of agricultural and food chemistry, 49 : 2908-2916. 2001.
- [66] Perry N.B., Anderson R.E., Brennan N.J., Douglas M.H., Heaney A.J., McGimpsey J.A., Smallfield B.M. *Essential Oils from Dalmatian Sage (Salvia officinalis L.) : Variations among Individuals, Plant Parts, Seasons, and Sites*. Journal of agricultural and food chemistry, 47 : 2048-2054. 1999.
- [67] Arraiza M.P., Andrés M.P., Arrabal C., Lopez J.V. *Seasonal variation of essential oil yield and composition of thyme (Thymus vulgaris L.) grown in Castilla – La Mancha (Central Spain)*. Journal of essential oil research, 21 : 360-362. 2009.
- [68] Atti-Santos A.C., Pansera M.R., Paroul N., Atti-Serafini L., Moyna P. *Seasonal variation of essential oil yield and composition of Thymus vulgaris L. (Lamiaceae) from South Brazil*. Journal of essential oil research, 16 : 294-295. 2004.
- [69] Yayi E., Gbenou J.D., Ahoussi L.A., Moudachirou M., Chalchat J.C. *Ocimum gratissimum L., siège de variations chimiques complexes au cours du développement*. Comptes rendus Chimie, 7 : 1013-1018. 2004.
- [70] Kofidis G., Bosabalidis A. *Seasonal Variation of Essential Oils in a Linalool-Rich Chemotype of Mentha spicata Grown Wild in Greece*. Journal of essential oil research, 16 : 469-472. 2004.

- [71] Khalid A.K. *Evaluation of Salvia officinalis L. Essential Oil under Selenium Treatments*. Journal of essential oil research, 23 : 57-60. 2011.
- [72] Aziz E.E., Hendawi S.T., Ezz El Din A., Omer E.A. *Effect of soil type and irrigation intervals on plant growth, essential oil yield and constituents of Thymus vulgaris plant*. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences, 4 : 443–450. 2008.
- [73] Haider F., Kumar N., Banerjee S., Naqvi A.A., Bagchi G.D. *Effect of Altitude on the Essential Oil Constituents of Artemisia roxburghiana Besser var. purpurascens (Jacq.) Hook*. Journal of essential oil research, 21 : 303-304. 2009.
- [74] Charabot E., Gatin C.L. *Le parfum chez la plante*. Gaston Doin (1908). 404p.
- [75] Zabarás D., Spooner-Hart R.N., Wyllie S.G. *Effects of mechanical wounding on concentration and composition of essential oil from Melaleuca alternifolia leaves*. Biochemical systematics and ecology, 30 : 399-412. 2002.
- [76] Baritiaux O., Richard H., Touche J., Derbesy M. *Effects of drying and storage of herbs and spices on the essential oil. Part I. Basil, Ocimum basilicum L*. Flavour and fragrance journal, 7 : 267-271. 1992.
- [77] Kumar N., Shukla R., Chanotiya C.S., Yadav A., Singh A.K., Bagchi G.D. *Effect of Seasons and Drying on the Essential Oil Composition of Leaf in Ocimum kilimandscharicum Guerke*. Journal of essential oil research, 21 : 400-402. 2009.
- [78] Venskutonis P.R. *Effect of drying on the volatile constituents of thyme (Thymus vulgaris L.) and sage (Salvia officinalis L.)*. Food chemistry, 2 : 219-227. 1997.
- [79] Sarosi Sz., Sipos L., Kokai Z., Pluhar Zs. Szilvassy B., Novak I. *Effect of different drying techniques on the aroma profile of Thymus vulgaris analyzed by GC-MS and sensory profile methods*. Industrial crops and products, 46 : 210-216. 2013.
- [80] Southwell I., Lowe R. *Tea tree, genus Melaleuca*. CRC Press (1999). 1^{ère} éd. 274p.
- [81] Turek C., Stintzing F.C. *Stability of essential oils : a review*. Comprehensive reviews in food science and food science, 12 : 40-53. 2013.

- [82] Ravindra P.N., Nirmal Babu K., Shylaja M. *Cinnamon and Cassia, the genus Cinnamomum*. CRC Press (2003). 384p.
- [83] Pengelly A. *The constituents of medicinal plants. An introduction to the chemistry and therapeutics of herbal medicine*. Allen & Unwin (2004). 2^{ème} éd. 2004.
- [84] Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. *Biological effects of essential oils – A review*. Food and chemistry toxicology, 46 : 446-475. 2008.
- [85] Angelucci F.L., Silva V.V., Dal Pizzol C., Spir L.G., Praes C.E.O., Maibach H. *Physiological effect of olfactory stimuli inhalation in humans : an overview*. International journal of cosmetic science, 36 : 117-123. 2014.
- [86] Clarke S. *Essential chemistry for aromatherapy*. Churchill Livingstone (2009). 2^{ème} éd. 320p.
- [87] Su H.J., Chao C.J., Chang H.Y., Wu P.C. *The effects of evaporating essential oils on indoor air quality*. Atmospheric environment, 41 : 1230-1236. 2007.
- [88] Chiu H.H., Chiang H.M., Lo C.C., Chen C.y., Chiang H.L. *Constituents of volatile organic compounds of evaporating essential oil*. Atmospheric Environment, 43 : 5743-5749. 2009.
- [89] Lawrence B.M. *Mint, the genus Mentha*. CRC Press (2006). 598p.
- [90] Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S., Aouniti A., Bouyanzer A. et al. *Chemical composition and inhibitory effect of Mentha spicata essential oil on the corrosion of steel in molar hydrochloric acid*. International journal of electrochemical science, 6 : 691-704. 2011.
- [91] Meierhenrich U.J., Golebiowski J., Fernandez X., Cabrol-Bass D. *De la molécule à l'odeur. Les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction*. Actualité chimique, 289 : 29-40. 2005.
- [92] Homer L.E., Leach D.N., Lea D., Slade Lee L., Henry R.J., Baverstock P.R. *Natural variation in the essential oil content of Melaleuca alternifolia Cheel (Myrtaceae)*. Biochemical Systematics and Ecology, 28 : 367-382. 2000.

- [93] Russel M.F., Southwell I.A. *Monoterpenoid accumulation in 1,8-cineole, terpinolene and terpinen-4-ol chemotypes of Melaleuca alternifolia seedlings*. *Phytochemistry*, 62 : 683-689. 2003.
- [94] AFNOR (Association Française de Normalisation). *Norme ISO 4730 : 2004(fr) Huile essentielle de Melaleuca, type terpinén-4-ol (Huile essentielle de « Tea tree »)*. AFNOR (2004).
- [95] Hussain A.I., Anwar F., Sherazi S.T.H., Przybylski R. *Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (Ocimum basilicum) essential oils depends on seasonal variations*. *Food chemistry*, 108 : 986-995. 2008.
- [96] Lee S.J., Umamo K., Shibamoto T., Lee K.G. *Identification of volatile components in basil (Ocimum basilicum L.) and thyme leaves (Thymus vulgaris L.) and their antioxidant properties*. *Food chemistry*, 91 : 131-137. 2005.
- [97] AFNOR (Association Française de Normalisation). *Norme ISO 9909 : 1997 (fr) Huile essentielle de sauge officinale (Salvia officinalis L.)*. AFNOR (1997).
- [98] Portas M. *Rosmarinus officinalis* (Marseille, Bouches-Du-Rhône, 2011). Photographie dans Tela Botanica. Disponible sur www.tela-botanica.org (consulté le 25/03/2017).
- [99] Zhiri A., Baudoux D. *Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies*. Inspir développement (2005). 80p.
- [100] Pourchet M. *Myrtus communis L.* (Piana, Corse-Du-Sud, 2007). Photographie dans Tela Botanica. Disponible sur www.tela-botanica.org (consulté le 25/03/2017).
- [101] ANSM. *Monographie de l'huile essentielle de myrte*. Pharmacopée Française (2013). 11^{ème} éd.
- [102] Chabert G. *Myrtacées et aromathérapie*. Thèse pour le diplôme de docteur en Pharmacie. Université Joseph Fourier, Grenoble, 2013.
- [103] Tinguy H. *Thymus vulgaris L.* (Cucuron, Vaucluse, 2013). Photographie dans Tela Botanica. Disponible sur www.tela-botanica.org (consulté le 25/03/2017).
- [104] Stahl-Biskup E., Saez F. *Thyme, the genus Thymus*. CRC Press (2002). 352p.

- [105] Rota M.C., Herrera A., Martinez R.M., Sotomayor J.A., Jordan M.J. *Antimicrobial activity and chemical composition of Thymus vulgaris, Thymus zygis and Thymus hyemalis essential oils*. Food control, 19 : 681-687. 2008.
- [106] Kon K., Rai M. *Antibacterial activity of Thymus vulgaris essential oil alone and in combination with other essential oils*. Bioscience, 4 : 50-56. 2012.
- [107] Razzaghi-Abyaneh M., Shams-Ghafarokhi M., Rezaee M.B., Jaimand K., Alinezhad S., Saberi R., Yoshinari T. *Chemical composition and antiaflatoxigenic activity of Carum carvi L., Thymus vulgaris and Citrus aurantifolia essential oils*. Food control, 20 : 1018-1024. 2009.
- [108] Boskabady M.H., Aslani M.R., Kiani S. *Relaxant effect of Thymus vulgaris on guinea-pig tracheal chains and its possible mechanism(s)*. Phytotherapy research, 20 : 28-33. 2006.
- [109] Nikolic M. Glamoclija J., Ferreira I.C.F.R., Calhelha R.C., Fernandes A., Markovic T., Markovic D., Abdulhamed G., Sokovic M. *Chemical composition, antimicrobial, antioxidant and antitumor activity of Thymus serpyllum L., Thymus algeriensis Boiss. and Reut and Thymus vulgaris L. essential oils*. Industrial crops and products, 52 : 183-190. 2014.
- [110] Thompson J.D., Chalchat J.C., Michet A., Linhart Y.B., Ehlers B. *Qualitative and quantitative variation in monoterpene co-occurrence and composition in the essential oil of Thymus vulgaris chemotypes*. Journal of chemical ecology, 19 : 859-880. 2003.
- [111] Hudaib M., Speroni E., Di Pietra A.M., Cavrini V. *GCMS evaluation of thyme (Thymus vulgaris L.) oil composition and variations during the vegetative cycle*. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 29 : 691-700. 2002.
- [112] Jordan M.J., Martinez R.M., Goodner K.L., Baldwin E.A., Sotomayor J.A. *Seasonal variation of Thymus hyemalis Lange and Spanish Thymus vulgaris L. essential oils composition*. Industrial crops and products, 24 : 253-263. 2006.

- [113] Torras J., Dolors Grau M. Lopez J.F., De Las heras F.X.C. *Analysis of essential oils from chemotypes of Thymus vulgaris Catalonia*. Journal of science of food and agriculture, 87 : 2327-2333. 2007.
- [114] Khazaie H.R., Nadjafi F., Bannayan M. *Effect of irrigation frequency and planting density on herbage biomass and oil production of thyme (Thymus vulgaris) and hyssop (Hyssopus officinalis)*. Industrial crops and products, 27 : 315-321. 2008.
- [115] Badi H.N., Yazdani D., Ali S.M., Nazeri F. *Effects of spacing and harvesting time on herbage yield and quality-quantity of oil in thyme, Thymus vulgaris L.* Industrial crops and products 19 : 231-236. 2004.
- [116] EDQM. *Huile essentielle de Thym*. Pharmacopée Européenne (2017). 9^{ème} éd.

SERMENT DE GALIEN

Je jure, en présence de mes maîtres de la Faculté, des conseillers de l'Ordre des pharmaciens et de mes condisciples :

- ❖ D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement.*
- ❖ D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement.*
- ❖ De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine, de respecter le secret professionnel.*
- ❖ En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.*

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre, méprisé de mes confrères, si j'y manque.

RÉSUMÉ :

Depuis l'antiquité, l'Homme n'a cessé d'utiliser les plantes aromatiques et les huiles essentielles pour se soigner. Autrefois basée sur des connaissances empiriques, l'aromathérapie se fait aujourd'hui plus scientifique. Le développement des méthodes analytiques permet de connaître avec précision la composition des huiles essentielles ainsi que leur activité sur le corps humain. Cela a permis de mettre à jour des variations dans la composition des huiles essentielles, même entre individus appartenant à la même espèce. Ils forment alors des « sous-groupes » appelés chémotypes.

Ce travail a pour but d'étudier les facteurs de variation dans la composition des huiles essentielles ainsi que les conséquences de ces fluctuations sur leur activité, tant en terme d'efficacité que de sécurité.

L'importance de la notion de chémotype est illustrée à travers les exemples du romarin (*Rosmarinus officinalis* L.), du myrte (*Myrtus communis* L.) et du thym (*Thymus vulgaris* L.).

Mots clés : Aromathérapie, huile essentielle, chémotype, chimiotype, composition chimique

ABSTRACT :

Since ancient times, man uses aromatic plants and essential oils to heal. Formerly based on empirical knowledge, aromatherapy is now more scientific. The development of analytical methods enables to know precisely the composition of the essential oils and their activity on the human body. This made possible to reveal variations in the composition of essential oils, even between individuals belonging to the same species. They form "sub-groups" called chemotypes.

The purpose of this work is to study the factors of variation in the composition of essential oils as well as the consequences of these fluctuations on their activity, both in terms of efficiency and safety.

The importance of the notion of chemotype is illustrated through the examples of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), myrtle (*Myrtus communis* L.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.).

Keywords : Aromatherapy, essential oil, chemotype, chemical composition