



Chapitre 01: Les huiles essentielles

Résumé:

Les huiles essentielles ont déjà attiré l'attention de nombreux universitaires et industriels en vue de développer de nouvelles substances, pouvant être utilisées pour la préservation des aliments ou pour les besoins de l'industrie cosmétique et chimique.

Dans ce chapitre, nous insisterons sur la production des huiles essentielles par les plantes, leurs extraction et certaines de leurs propriétés d'intérêt pour la préservation des aliments et le traitement de certaines infections. Ainsi nous traitons l'activité anti-oxydante des huiles essentielles par le test au DPPH puis l'activité antibactérienne par la détermination de la CMI et de la CMB pour quelques bactéries à Gram positives et à Gram négative.

1 Huiles essentielles.

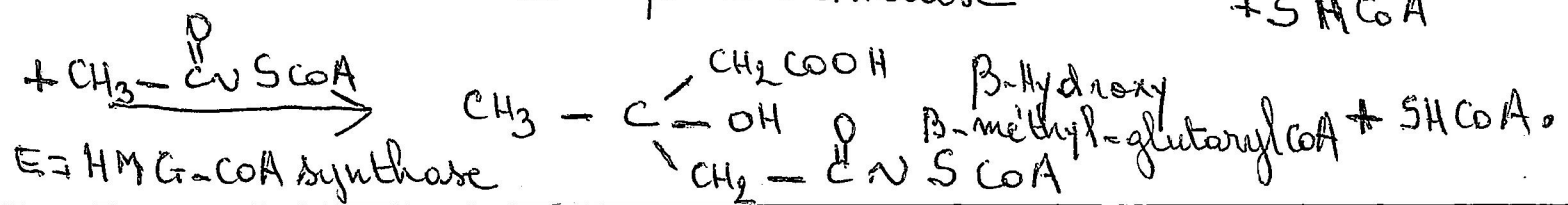
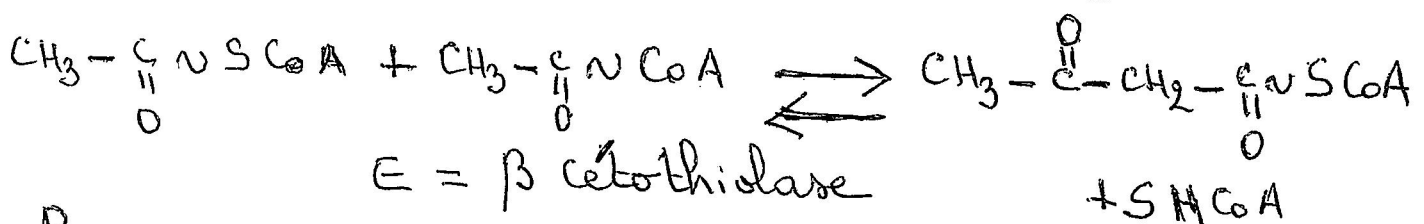
1 - Voies de biosynthèse des huiles essentielles.

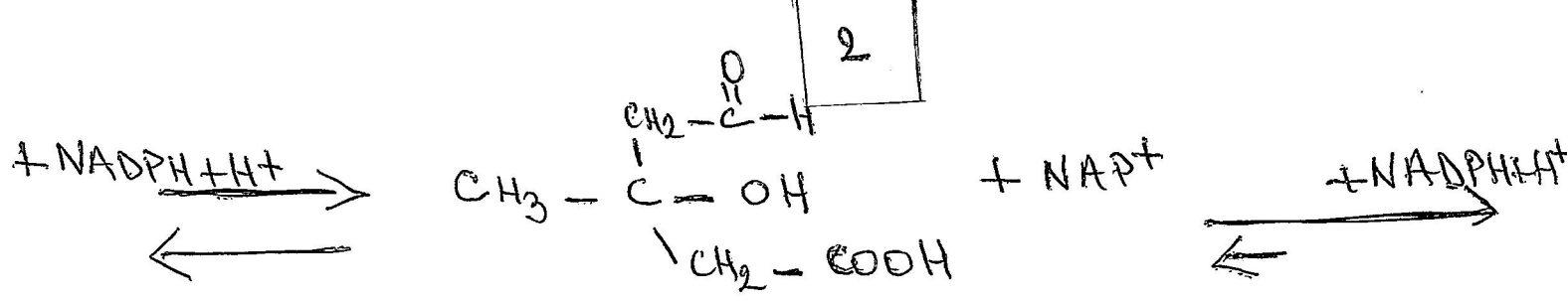
En 1993, les trois plus importantes ventes d'huiles essentielles (HE) étaient celles d'orange, de menthe des champs (*Mentha Arvensis*) et d'eucalyptus à cinéole (principalement *Eucalyptus globulus*) avec des tonnages respectifs estimés à 26.000 t, 4300 t et 3728 t.

Les composés terpéniques volatils sont les constituants les plus abondants et les plus diversifiés des HE. Malgré leurs différences, tous les terpènes dérivent d'un précurseur commun unique, l'isopentényl diphosphate (IPP), généré par deux voies de biosynthèse distinctes (voir schéma).
N°1

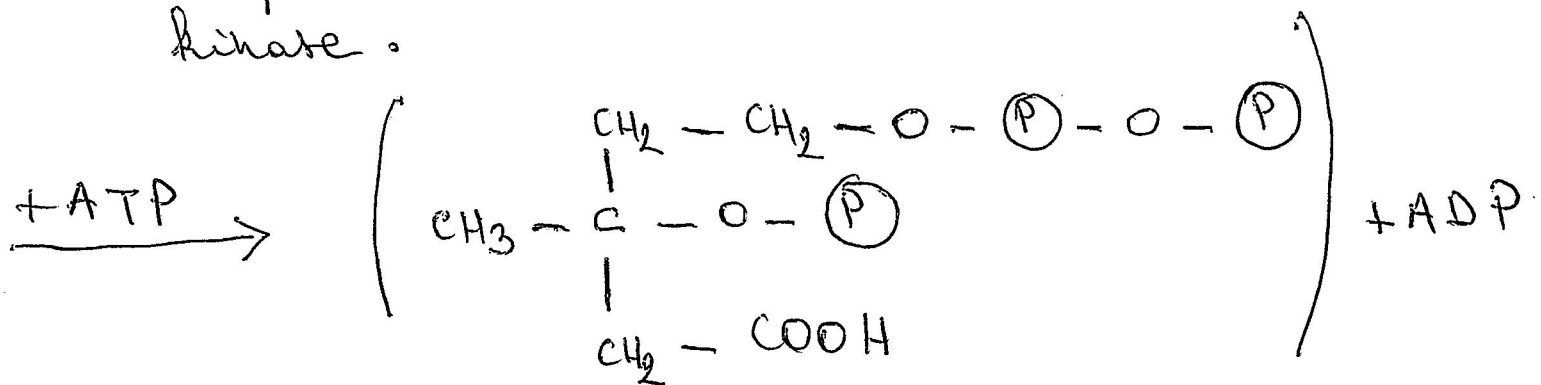
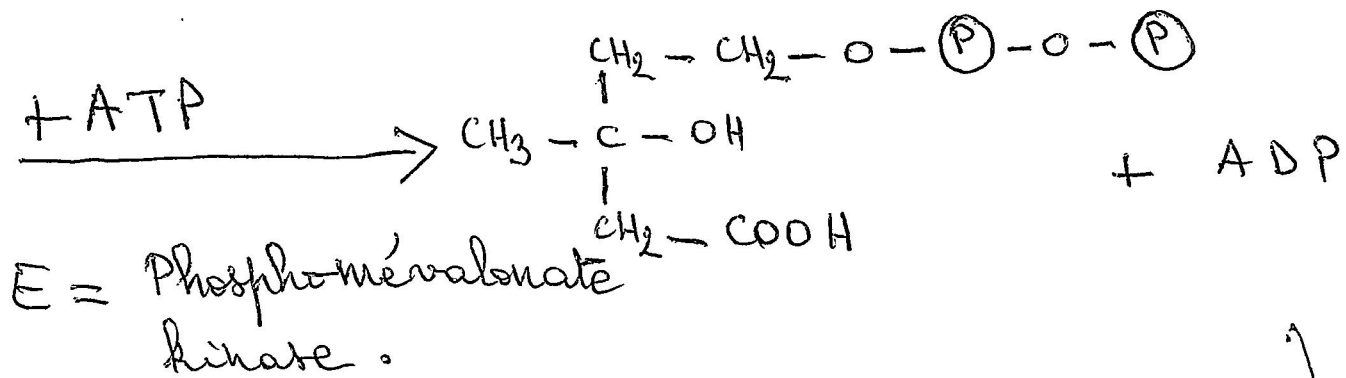
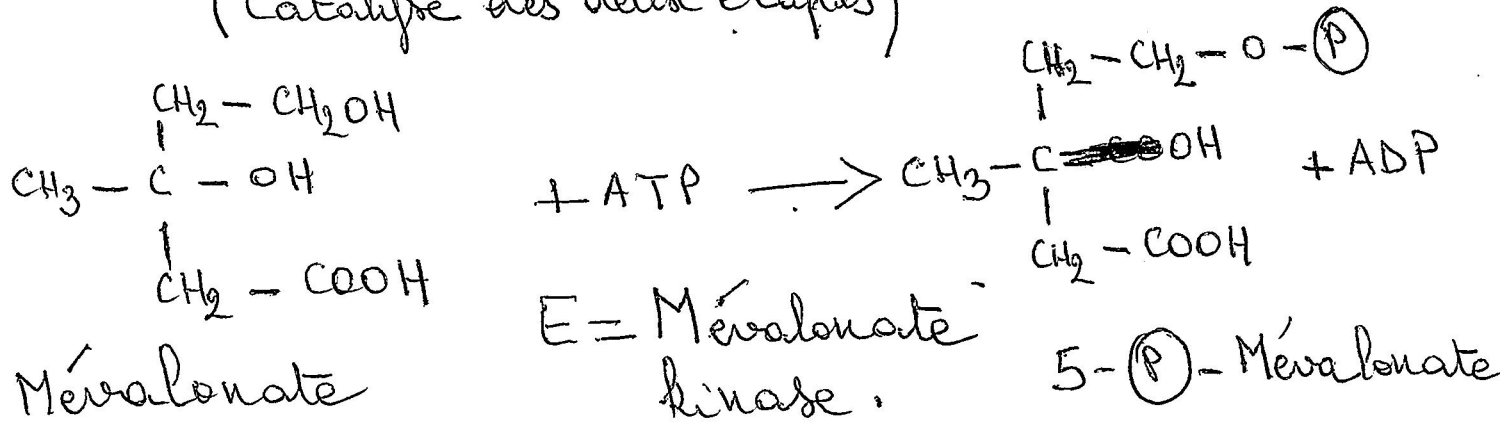
II - Synthèse de l'IPP dans les cellules.

III - Voie du mévalonate

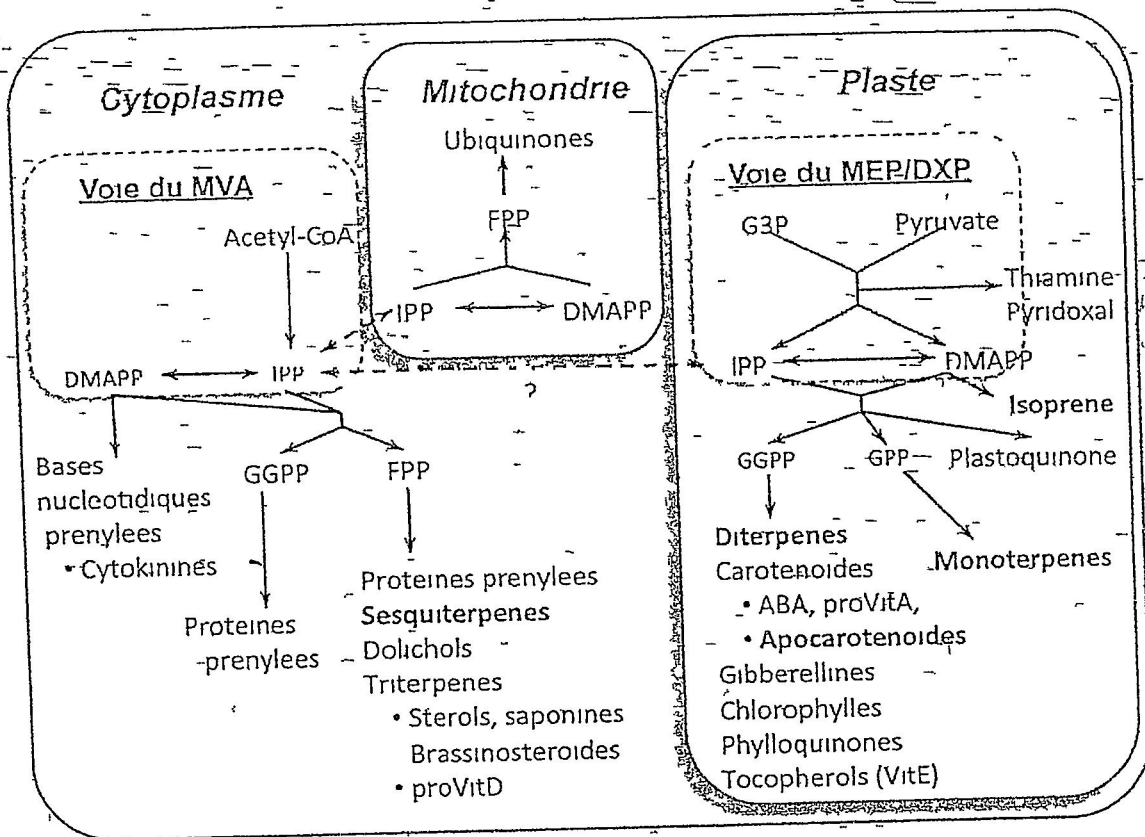




$E = \text{HMG réductase}$
 (Catalyse des deux étapes)
 Mévaldate

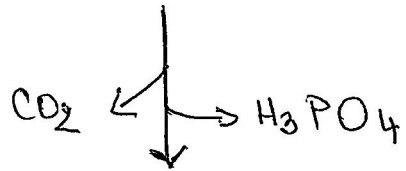


Intermédiaire triphosphate instable.

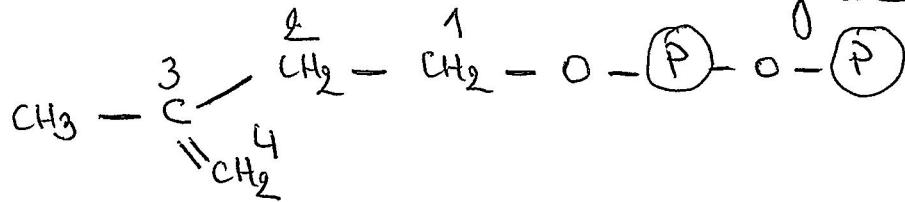


Schema N°1 : Localisation subcellulaire des voies de synthese des terpenes chez les vegetaux

Les cinq familles de composes terpeniques volatils sont indiquees en gras ABA acide abscissique , DMAPP dimethylallyl diphosphate , DXP desoxyxylulose phosphate , FPP farnesyl diphosphate , G3P glyceraldehyde-3-phosphate , GPP geranyl diphosphate , GGPP geranylgeranyl diphosphate , IPP isopentenyl diphosphate , MEP methylerythritol phosphate , MVA acide mevalonique Vit vitamine

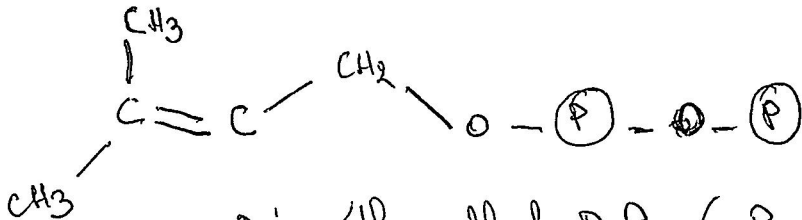
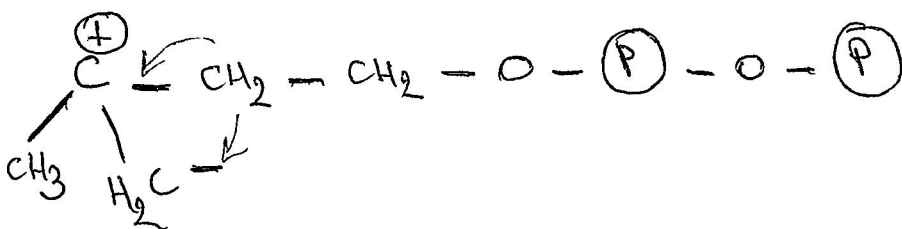
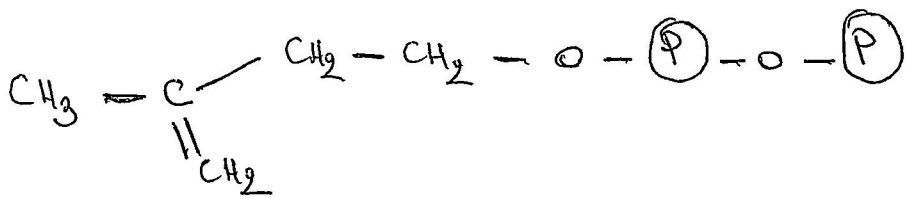


$E =$ Phosphomévalonate
décarboxylase.



Δ^3 - Isopentényl pyrophosphate
(Pyrophosphate d'isopentén-3-yle)

~~Mécanisme~~ Mécanisme de protonation-déprotonation
de l'isopentényl pyrophosphate isomérase.



Diméthylallyl PP (Pyrophosphate d'isopenten-
2-yle).

Les composés sont synthétisés à partir des mêmes
précurseurs : isopentényl diphosphate (IDP) et son isomère le
diméthylallyl diphosphate (DMADP).

Ces deux précurseurs sont synthétisés par deux voies différentes. ~~Elle~~ ^{La première} est présente chez la plupart des eucaryotes et elle est responsable de la synthèse des C_{15} (sesquiterpène) et des C_{30} (triterpènes tels que les stérols).

La 2^{ème} voie, découverte récemment, est appelée (MEP/DOXP) : 2 C-méthyl-D-erythritol 4-phosphate / 1-deoxy-deoxy-D-xylulose 5-phosphate. Elle est présente chez de nombreux procaryotes et des plastes des organismes eucaryotes.

La voie MEP/DOXP est responsable de la synthèse d'isoprène (C_5), mono- (C_{10}), di- (C_{20}) et tétraterpènes (C_{40}) chez les plantes.

Les 2 voies fonctionnent presque indépendamment l'une de l'autre. Bien qu'on peut dire qu'il y a une certaine coopération entre les 2 voies par rapport au taux de l'IPP.

112 - Voie MEP/DOXP du plaste (Fig. 1)

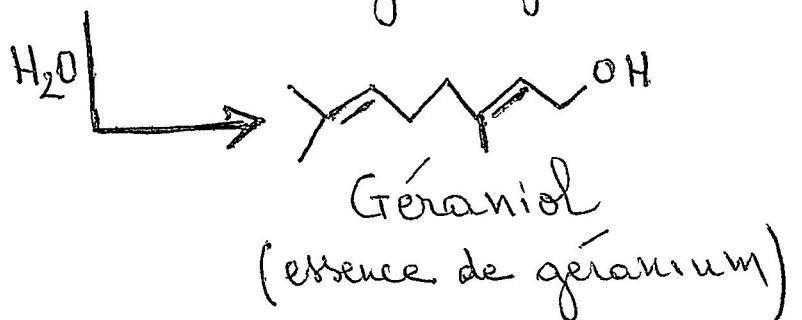
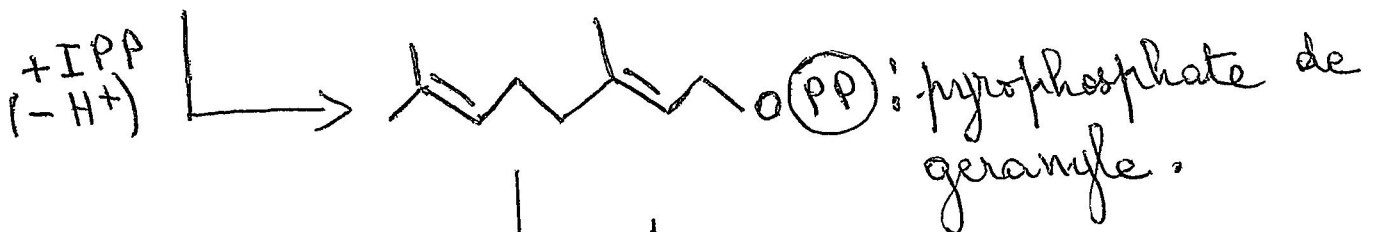
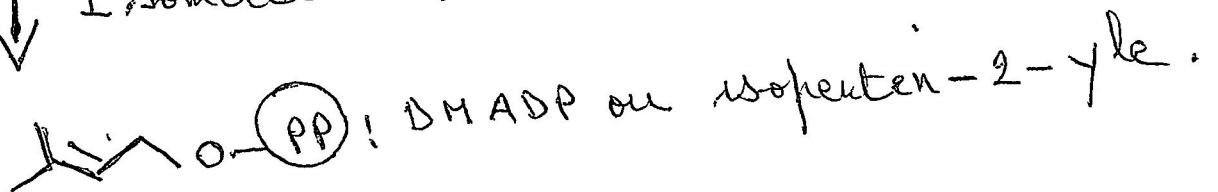
Cette voie est initiée par la condensation du pyruvate et 3-PGA. La figure suivante résume la destinée de ces deux métabolites !



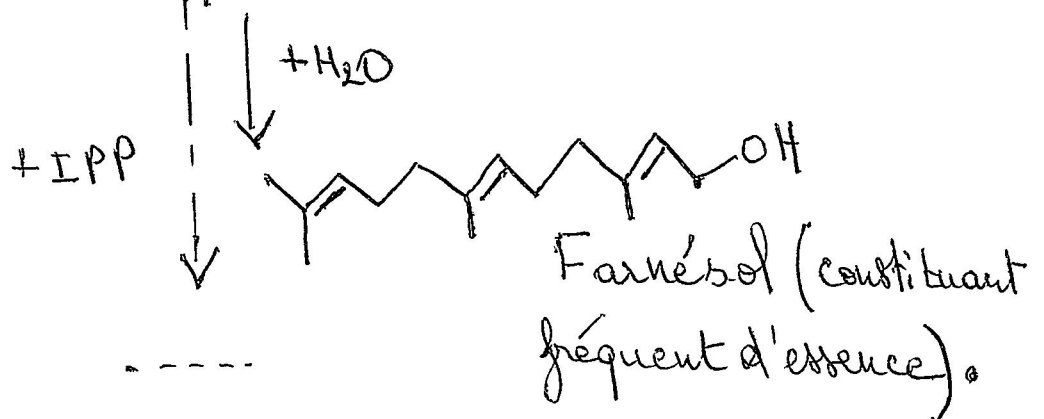
12 - Exemple : Biosynthèse de quelques polyisoprénoides.



↓ Isomérisation



$+ \text{IPP} (-\text{H}^+)$



2 - Extraction des huiles essentielles.

De nombreux procédés sont utilisés pour l'extraction des substances aromatiques. Cette opération est difficile et délicate puisqu'elle a pour but d'extraire les produits, sans en altérer la qualité.

21 - La distillation :

La distillation à la vapeur d'eau est le procédé ^{plus} couramment employé. Elle est réalisée en deux étapes dont le principe est le suivant :

- Dans un ballon, on porte à ébullition un mélange d'eau et de la plante broyée.
- Les molécules odorantes sont alors entraînées par la vapeur d'eau et passent par un réfrigérant à eau où elles sont condensées, puis sont récupérées.

22 - L'expression à froid :

- Écoulement naturel : l'incision du tronc de certains arbres permet de recueillir une résine ou une gomme.

- Ecrasement de plantes (surtout les agrumes) ; on parle d'essence plutôt que d'huile essentielle.

23 - L'extraction par solvants.

Cette technique est utilisée pour certaines plantes qui sont plongées dans une préparation chimique provoquant la dissolution des substances aromatiques. Comme il est difficile d'éliminer complètement les traces de solvants, on utilise que très exceptionnellement ces huiles essentielles en médecine.

24 - La percolation (ou hydrodiffusion).

Cette méthode diffère de la distillation à la vapeur seulement par le fait que la vapeur entre dans l'alambic par le haut.

Exemple : bois ou matière fibreuse.

25 - L'enfleurage

Elle consiste à faire absorber les huiles essentielles par un corps gras, que l'on doit séparer ensuite pour obtenir l'huile essentielle pure. Elle est très peu utilisée.

26 - Autres.

- Extraction au CO_2 supercritique : dissolution de nombreuses composés à l'aide de CO_2 (suppression de l'inconvénient des solvants).

- Distillation fractionnée : production d'isolats.

3 - Analyses chimiques des huiles essentielles

L'analyse et l'identification des composés d'une huile essentielle (HE) sont réalisées à l'aide de la technique de chromatographie en phase gazeuse (GLC) compléé à la spectrométrie de masse (MS).

L'université Ouled Aïssa de Jijel, par exemple, possède ce système d'appareillage. Il s'agit d'un appareil Shimadzu GCMS-QP 2010 (Japon), équipé d'une colonne de $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$ (épaisseur du film $0,25\text{ micron}$). Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit de $2,0\text{ ml/min}$. Le gradient de température est le suivant : 40°C pendant 10 min , puis on l'augmente à 200°C , à la cadence de 5°C/min , et on le maintient à 220°C pendant 5 min . Le volume d'injection est d'environ 1 microlitre . Le spectromètre de masse opère par thermionisation (250°C). L'énergie des électrons est fixée à 70 eV . La gamme de masse est de $40-450\text{ amu}$. Les composants sont identifiés par la bibliothèque de base de données informatisée de la banque ESO 2000 NIST 05 et les données de la littérature.

3.1 - Exemples de composition d'une huile essentielle,

Les feuilles de *Mentha pulegium*, récoltées dans la localité Nechmaya (wilaya de Guelma) produisent $2,70\%$

d'huile essentielle. L'analyse de cette huile a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Au total trente deux constituants volatils représentant 99,58% de la composition de l'huile, ont été identifiés dans les feuilles (tableau 1). Les composants les plus abondants des feuilles de *M. pulegium* (Crulma) sont la pipéritone (65,019%), le sabinène (7,685%), le bêta-pinène (6,923%), le limonène (5,710%), la menthone (3,771%), L'alpha-pinène (3,551). (Fig 2)

Tableau 04. Composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha pulegium*

	TR ^a	Composé ^b	% FID	IK ^c
1	5.17	2,5-Diméthyl-furane	0.073	708
2	5.78	Alpha-Thujène	0.134	924
3	5.93	Alpha-Pinène	3.551	932
4	6.26	Camphène	0.090	946
5	6.72	Sabinène	7.685	696
6	6.81	Béta-Pinène	6.923	974
7	6.97	3-octanone	0.479	979
8	7.04	Myrcène	0.411	988
9	7.19	3-Octanol	1.159	988
10	7.69	Para-Cymène	0.072	1020
11	7.78	Limonène	5.710	1024
12	7.80	Béta-Phellandrène	0.181	1025
13	7.83	Eucalyptol	0.163	1031
14	8.04	(E)-Béta-Ocimène	0.066	1044
15	8.28	Gamma-Terpinène	0.156	1054

16	8 50	Cis-Hydrate de sabinène	0 156	1065
17	9 02	Trans-Hydrate de Sabinène	0 074	1098
18	9 31	Acétate d'octanyle	0 327	1120
19	9 92	Menthone	3 771	1148
20	10 06	Iso-Menthone	0 901	1158
21	10 13	Néo-Menthol	0 089	1161
22	10 17	Bornéol	0 071	1165
23	10 23	Menthol	0 049	1167
24	10 29	Terpinène-4-ol	0 113	1174
25	1.44	Pipéritone	65.019	1249
26	11.58	Néo Acétate de dihydrocarvéyle	0.215	1285
27	11 83	Acétate de Menthyle	0 049	1294
28	12.51	Pipériténone	0 157	1340
29	13 11	Béta-Bourbonène	0 377	1387
30	13 57	Béta-Caryophyllène	0 417	1417
31	14 01	Alpha-Humulène	0 689	1452
32	14 32	Germacrène-D	0 252	1484
Total			99.579	

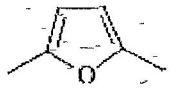
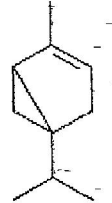
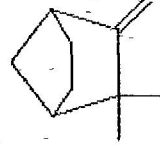
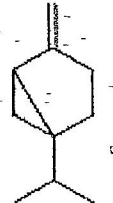
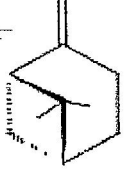
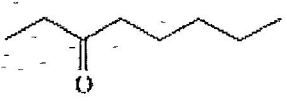
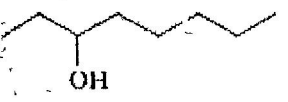
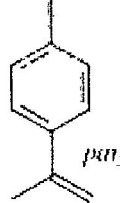
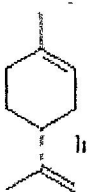
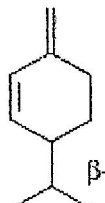
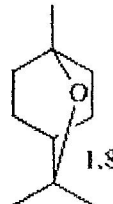
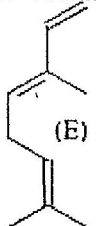
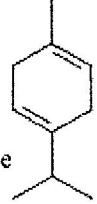
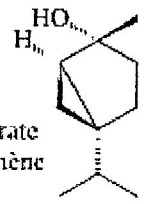
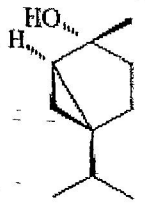
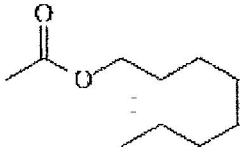
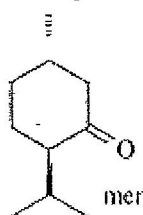
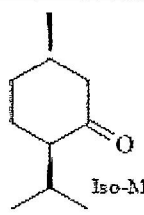
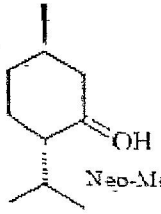
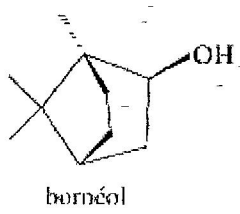
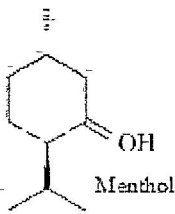
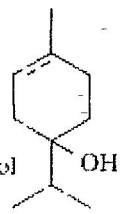
Note .

^a Temps de rétention (en minutes)

^b Composés énumérés dans l'ordre de leur élution

^c Indice de Kovats

Fig. 2 - Structure chimique des composés de l'HE de Mentha pulegium.

 2,5-Dimethyl-furane 1	 alpha-thujene 2	 alpha-pinene 3	 camphene 4
 sabinene 5	 beta-pinene 6	 octan-3-one 7	 myrcene 8
 octan-3-ol 9	 para-cymene 10	 limonene 11	 beta-phellandrene 12
 1,8-cineole 13	 (E) beta-ocimene 14	 gamma-terpinene 15	 cis-hydrate de sabinene 16
 trans-hydrate de sabinene 17	 acétate de n-octyle 18	 menthone 19	 Iso-Menthone 20
 Neo-Menthol 21	 borneol 22	 Menthol 23	 l-menthyl-4-ol 24

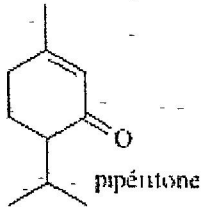
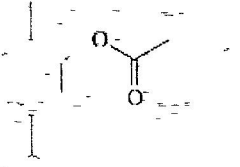
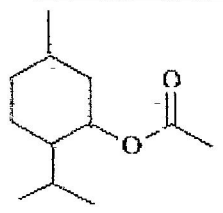
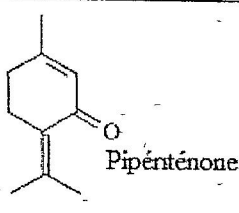
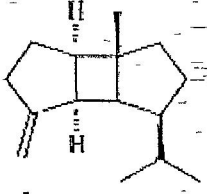
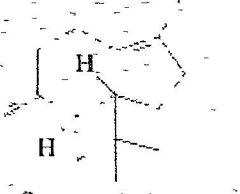
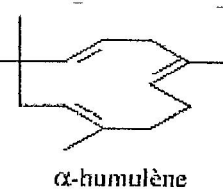
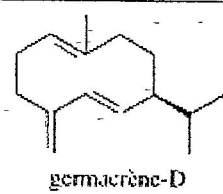
 pipéritone 25	 Néo Acetate de qihydrocarvéyle 26	 Acetate de Menthyle 27	 Pipérténone 28
 β-bourbonène 29	 β-caryophyllène 30	 α-humulène 31	 germacrène-D 32

Figure 2 : Structures des composés identifiés dans l'huile essentielle de *Mentha pulegium*