

# LES ESSENCES D'AGRUMES

PRODUCTION  
COMPOSITION

par **G. IGOLEN** <sup>(1)</sup>

INGÉNIEUR CHIMISTE  
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

DIRECTEUR TECHNIQUE DES ÉTS A. CHRIS

EMPLOI EN PARFUMERIE

L'Institut des Fruits et Agrumes Coloniaux, m'a fait le grand honneur de me choisir comme conférencier, pour faire une causerie sur les essences d'agrumes. Il a fait également preuve d'une grande bienveillance. Et le fait que votre Institut, dans sa série de conférences organisées pendant le cycle 1945, ait décidé de s'intéresser aux huiles essentielles qui peuvent être tirées des agrumes, constitue un hommage précieux pour la grande industrie française de la Parfumerie. Cet hommage à l'industrie représentative, type du tempérament français, est mérité. Forme moderne d'une activité économique intense — puisque dès avant-guerre ses exportations totales s'approchaient du milliard de francs et amélioreraient de façon appréciable notre balance commerciale — cette industrie idéale et raffinée qui utilise toutes les formes de l'activité humaine, est l'ambassadrice dans le monde entier de la science de nos chimistes, de l'effort opiniâtre de nos paysans, du génie artistique de nos graveurs, de nos verriers, de nos parfumeurs.

Si, venant s'ajouter aux beaux fruits de notre vieille France, les agrumes dorés mûris sous un ciel plus clément sont l'indispensable couronnement d'un bon repas, les huiles essentielles tirées des Hespéridées sont les constituants indispensables de tout parfum de classe.

Ainsi les agrumes constituent une classe de fruits particulièrement précieuse. Doués au point de vue alimentaire d'une valeur énergétique considérable, ils sont pour l'homme un des éléments de la joie de vivre. En même temps qu'ils flattent délicieusement notre palais, ils sont indispensables à l'élaboration des parfums, qui suivant la profonde pensée de Paul Valéry « transforment en jouissance délicate et en merveilleux vertige, l'acte simple et vital de respirer ».

Les huiles essentielles produites par les Hespéridées peuvent être variées, car plusieurs parties de ces

arbres sont riches en cellules oléifères. D'une façon générale, on peut distiller à la vapeur d'eau les fleurs, les rameaux et les feuilles, les fruits. Mais ces derniers donnent des essences beaucoup plus délicates lorsqu'ils sont traités par expression. Comme vous le verrez au cours de cet exposé, les essences d'agrumes contiennent des aldéhydes dont la fonction carbonylée toujours délicate, est détruite par action de la vapeur d'eau.

Bien que la culture des Aurantiacées soit apparue sur les pourtours du bassin méditerranéen dès les premiers siècles de l'ère chrétienne, l'apparition des huiles essentielles correspondantes est assez récente. La préparation des premières essences distillées de citron et d'orange, date du milieu du seizième siècle, et fut signalée par Conrad Gesner, puis ensuite par Besson et Porta. Ce dernier connaissait à cette époque l'essence de néroli, ou essence de fleurs d'oranger amer qui fut mise à la mode par la duchesse Flavio Orsini, princesse de Néroli. Le sieur Barbe, dans son « Parfumeur français » édité à Lyon en 1693, décrit la fabrication de l'essence de bergamote par rapage et expression du zeste. Les diverses essences de petit-grain furent connues beaucoup plus tard.

Le terme « Agrume » provient du mot italien « Agrumi », qui sert à désigner les arbres ou arbustes appartenant au genre « Citrus », de la famille des Rutacées. Parmi les essences de fleurs, de feuilles, de fruits, que ces arbres sont susceptibles de produire, ce sont les essences de fruits qui sont de loin les plus importantes. Les essences de feuilles qui sont commerciales sont celles de mandarinier, de citronnier, et surtout d'oranger bigaradier : on les appelle des essences de petitgrain. La seule essence de fleurs utilisée commercialement est l'essence de fleurs d'oranger bigaradier, ou essence de néroli. Elles sont obtenues par les méthodes classiques de distillation à la vapeur d'eau.

Les essences de fruits sont presque toujours produites par expression, et très rarement par distillation, procédé brutal qui altère considérablement leur finesse. L'expression des agrumes se fait soit à la main, soit par

(1) Conférence I.F.A.C. - 2<sup>e</sup> Cycle - 20 Avril 1945.

des procédés mécaniques. Dans le plus ancien procédé, dit « à l'éponge » (Spugnetta), le fruit est coupé en trois, privé de sa pulpe à l'aide d'un couteau spécial recourbé. L'écorce ainsi obtenue est abandonnée vingt-quatre heures, afin d'obtenir une légère dessiccation qui facilite l'extraction. Elle est ensuite pressée fortement à la main sur un baton disposé en travers d'un récipient contenant des éponges, qui recueillent l'essence qui gicle des cellules oléifères. Lorsque les éponges sont gorgées d'essence, elles sont exprimées dans un deuxième récipient, où elle se sépare par décantation de l'eau et des mucilages qui l'accompagnent. Des variantes de ce procédé proviennent de la manière dont peut être coupé le fruit (Scorzetta).

Dans le procédé à l'écuelle (Sfumatori), le zeste est frotté sur des pointes ou des lames disposées dans une sorte d'entonnoir, muni d'un robinet à sa partie inférieure. L'essence se rassemble au fond de l'entonnoir, d'où elle est ensuite décantée. Bien que les spécialistes travaillant « à l'éponge » ou « à l'écuelle » atteignent une dextérité prodigieuse, ces deux procédés demandent une main-d'œuvre considérable.

Le procédé « à la machine » est pratiquement la mécanisation du procédé « à l'écuelle », qui déchiquète la région oléifère externe du fruit. Les machines sont en principe des rapes doubles, elles comprennent sommairement une cuvette inférieure fixe dont le fond est garni de pointes ou de dents et une partie supérieure. Cette dernière est mobile et elle est munie de lames. Elle est entraînée mécaniquement, tout en comprimant les fruits sur le fond fixe, dont les pointes ou les dents lacèrent les cellules. La pression libre les cellules déchiquetées, l'essence s'écoule à travers les trous ou fentes de la cuvette inférieure. Elle est recueillie dans un récipient placé sous cette cuvette.

Il existe de très nombreux types de machines. Pour les fruits réguliers, on emploie des machines genre Avena, dont le fond mobile muni de pointes en métal ou en verre, entraîne les fruits contre des parois munies également de pointes. Pour les fruits irréguliers, comme les citrons, on emploie des machines genre Morasca, où les zestes des fruits sont comprimés mécaniquement.

Ces machines procurent comparativement aux procédés manuels des économies considérables de main-d'œuvre, mais les essences fabriquées à l'aide de ce procédé sont moins estimées que les essences produites par les procédés « à la main ».

Les agrumes dont les essences sont utilisées dans l'Industrie de la Parfumerie sont : le mandarinier, le bergamotier, le citronnier, le bigaradier ou oranger amer, l'oranger doux.

Les essences de limette et de cédrat sont utilisées rarement, en petite quantité, et sont fort sujettes à caution.

## LE MANDARINIER.

Le Mandarinier (*Citrus madurensis*) est cultivé en Sicile, en Espagne et depuis quelques années, sur une assez grande échelle, en Algérie. L'extraction de l'essence n'est faite qu'en Sicile et en Espagne. L'essence espagnole beaucoup plus colorée et moins suave que celle d'Italie, est aussi beaucoup moins appréciée. En Sicile, les mandariniers sont cultivés en même temps parfois que les orangers et les citronniers, surtout dans la province de Messine. L'essence est obtenue par l'expression du zeste, en employant le procédé à l'éponge, comme pour le citron. Mais le traitement est plus long et plus délicat, car la mandarine est plus petite, plus tendre et par conséquent beaucoup plus difficile à manipuler. On traite surtout les fruits irréguliers, mal conformés, ou dont la maturité insuffisante ne permet pas l'exportation. Il faut environ 2.000/2.500 mandarines pour obtenir un kilo d'essence, qui se présente sous la forme d'un liquide jaune, rougeâtre, à odeur suave. La production sicilienne, qui seule entre en ligne de compte, est de l'ordre de 6.000 kilogs par an.

Les constantes limites habituellement admises pour l'essence italienne sont les suivantes :

$d_{15}$	0.854 à 0.859
$\alpha_D^{20}$	+ 65° à + 75°
$n_D^{20}$	1.4750 à 1.4780
I.A.	jusqu'à 2.7
I.E.	5 à 11
résidu évaporation %	2,4 à 3,5

La constitution de l'essence de mandarine a été très peu étudiée jusqu'à maintenant. La majeure partie est formée de limonène, et elle contient 1 % au maximum de méthylantranilate de méthyle, découvert par Walbaum en 1900, et qui lui confère en grande partie son odeur caractéristique. Elle contiendrait un ou plusieurs aldéhydes non identifiés.

L'essence de mandarine peut être déterpénée, par élimination de ses terpènes (rendement 2 à 2,5 %) 1 vol. de l'essence déterpénée obtenue est alors soluble dans 1 vol. d'alcool à 80°.

La distillation des feuilles et rameaux de mandarinier donne l'essence de petitgrain mandarinier. L'essence algérienne qui est la plus estimée contient de 50,3 à 62,3 % de méthylantranilate de méthyle. Son étude a été faite en 1929 par Y. R. NAVES, qui en a donné approximativement la composition suivante :

anthranilate de méthyle 1 % ; méthylantranilate de méthyle 56 % ; pinène, camphène (?), dipentène, limonène, paracymène 42 % ; alcools terpéniques (linalol (?), géraniol...) environ 2 % dont 1/3 estérifiés ; sesquiterpènes traces.

L'essence de petitgrain mandarinier sert à la fabrication du méthylantranilate de méthyle naturel. Cette fabrication est facile. Il suffit d'agiter l'essence avec de l'acide sulfurique dilué glacé. Le sel du méthylantranilate de méthyle étant soluble dans l'eau, la solution sulfurique du sel est décantée, puis décomposée par une solution de soude diluée. Le méthylantranilate de méthyle est décanté, puis rectifié sous pression réduite.

### LE BERGAMOTIER.

Le bergamotier (*Citrus Bergamia* Risso) est exclusivement cultivé à la pointe Sud de l'Italie, en Calabre, à l'ouest, sur la côte du détroit de Messine et au Sud, sur la côte de la mer Ionienne. Les jardins de bergamotiers s'étendent au maximum sur 60 kilomètres de longueur ; ils ont en moyenne 5 kilomètres de profondeur, sauf le long des torrents, où ils peuvent atteindre une vingtaine de kilomètres. Presque tous les bergamotiers sont greffés sur des plants d'orangers bigaradiers. La culture en est très délicate et demande notamment une irrigation abondante (au moins une fois par semaine en période de sécheresse). Le bergamotier commence à produire à l'âge de 5 ans ; sa production normale est atteinte vers 9 ans, il peut vivre jusqu'à 40/50 ans. Un hectare normalement planté contient de 200 à 300 arbres, très souvent jusqu'à 400, car le terrain est extrêmement cher. Un bergamotier donne en moyenne de 500 à 1.000 fruits pesant de 75 à 150 kilos. Le rendement normal des fruits est de 0 kg. 450 à 0 kg. 500 d'essence par 100 kg., c'est-à-dire qu'un hectare de bergamotier en pleine production peut produire de 95 à 190 kilos d'essence. La floraison qui a lieu en Mars-Avril doit se faire par temps sec ; la fructification est souvent gênée par les pluies, les vents froids, ou un été trop chaud. Les bergamotes sont cueillies lorsqu'elles commencent à jaunir. La récolte dure de Décembre à Avril, et la meilleure essence est obtenue avec des fruits presque mûrs, cueillis vers la fin Mars. La forme ronde régulière des fruits facilite le travail à la machine. Une fois traités à la machine, les fruits sont parfois distillés à la vapeur d'eau et donnent alors une essence de bergamote distillée de qualité inférieure qui sert le plupart du temps à frauder l'essence de zestes.

La production de l'essence de bergamote est très variable. Elle a varié au cours de ces vingt dernières années de 100.000 à 170.000 kg. par an, la production de l'année 1938 étant par exemple de 158.316 kg., et celle d'une année normale de 140.000 à 150.000 kilos.

L'essence de bergamote possède les constantes analytiques suivantes :

$d_{15}$	0,881 à 0,886 (parfois jusqu'à 0,888)
$\alpha_D^{20}$	+ 8° à + 22°
$n_D^{20}$	1,4640 à 1,4680
I.A.	1 à 3,5
I.E.	97,20 à 128,80
% esters (en acétate de linalyle)	34 à 40 (exceptionnellement jusqu'à 45)
résidu d'évaporation %	4,5 à 6,6

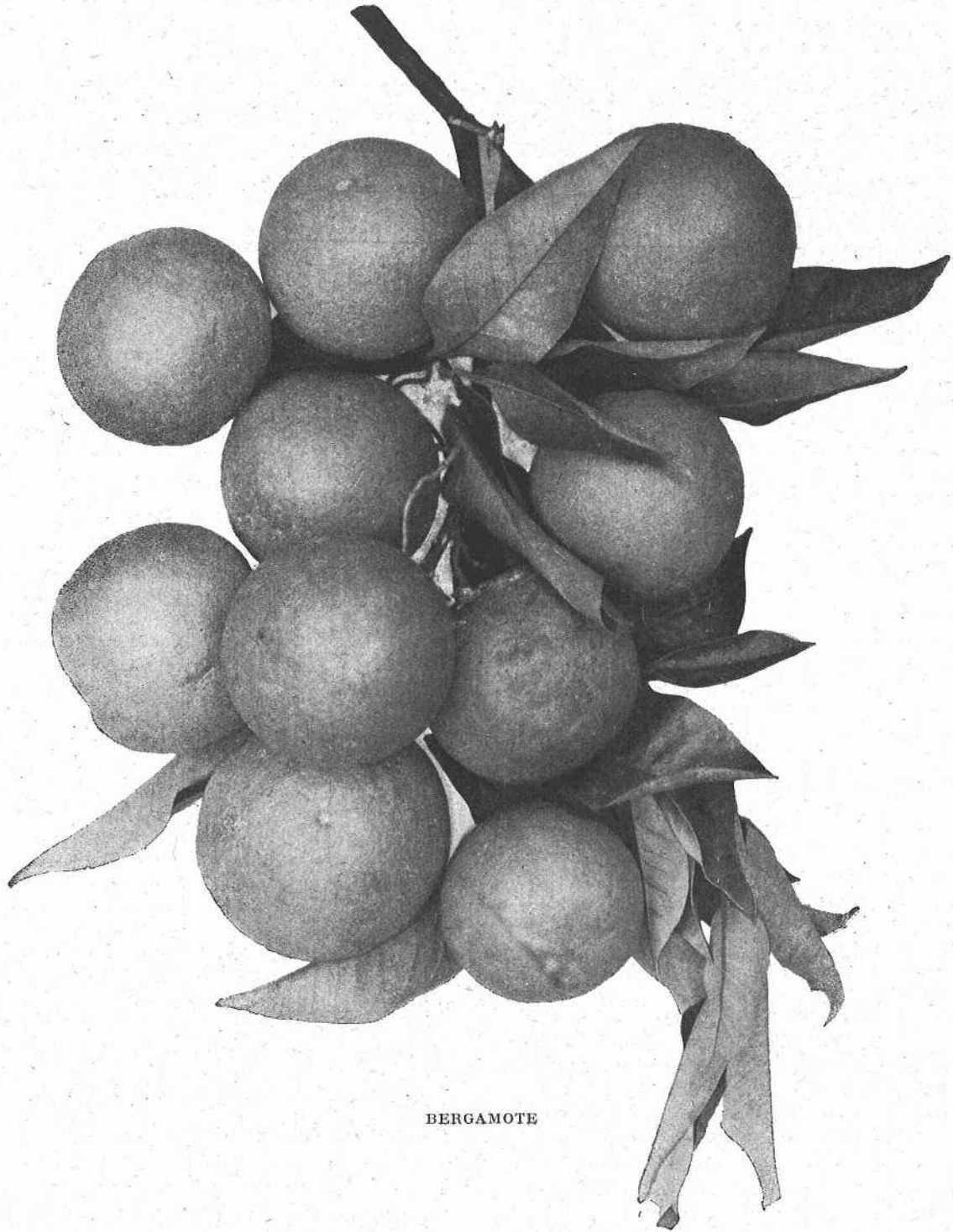
La principale détermination analytique est celle de l'indice d'esters, la valeur olfactive de l'essence étant proportionnelle à celui-ci, mais il faut examiner de près la densité et la déviation optique, dans l'éventualité de l'addition frauduleuse d'esters artificiels.

L'examen de ces chiffres montre qu'elle est caractérisée par une teneur importante en esters. L'étude de sa composition chimique a tenté de nombreux savants. Elle a été étudiée notamment par SOUBEIRAN et CAPITAINE au début du XIX<sup>e</sup> siècle et par WALLACH, SEMMLER, TIEMANN, BERTRAM, WALBAUM, découvrirent presque simultanément que le principal constituant était l'acétate de l-linalyle, dont elle contient de 30 à 45 % et qui lui confère toute sa valeur. Son étude fut continuée par ELZE, POMERANZ, BURGESS, PAGE. Elle contient comme hydrocarbures du limonène, de l'octylène, du dipentène, de l' $\alpha$ -pinène, du camphène, du bisabolène. Les alcools libres sont constitués par du terpinéol, du nérol, de l'alcool dihydrocuminique et surtout du l-linalol. THOMS et BAETCKE ont trouvé que le constituant solide caractéristique qui souvent se dépose dans l'essence de bergamote, et que l'on appelle le bergaptène, est un éther monométhylrique d'une dioxycoumarine, dérivée de la phloroglucine. SPAETH et SOCIAS ont trouvé dans cette essence du bergaptol, dont le bergaptène est un dérivé méthoxylé. Enfin, SABETAY et TRABAUD ont établi récemment que l'essence de bergamote contenait des traces de citral, dont la biogénèse à partir du linalol semble évidente.

L'essence de bergamote peut être déterpénée, mais cette déterpénation, si elle améliore la solubilité, n'améliore pas à notre avis ses qualités olfactives.

### LE CITRONNIER.

La culture du citronnier (*Citrus medica* L., *Citrus limonum* Risso) se pratique surtout sur les rives méditerranéennes en Italie, en Espagne, ainsi qu'en Amérique, en Californie, en Floride et dans les Antilles ; mais il est surtout exploité pour la fabrication de l'essence en Italie.



BERGAMOTE

Clichés des Établissements A. Chiris)

Les plantations de citronniers sont surtout groupées en Sicile sur les versants montagneux nord et est de l'île. Les jardins s'étendent de Messine à Palerme et de Messine à Vittoria, sur une profondeur maximum de 30 km. Comme pour le bergamotier, les jardins sont situés sur les versants montagneux qui regardent la mer, le long des berges des petites rivières. Ils exigent une irrigation abondante. Il existe très peu de citronniers en Calabre. Les jardins de citronniers ont en général une superficie de 1 à 20 hectares, les jardins moyens de 3 à 5 hectares. L'hectare peut porter de 300 à 500 arbres et chaque arbre produit de 500 à 1.000 fruits. Il faut en moyenne 2.000 fruits pour produire 1 kilogramme d'essence. Les fruits qui mûrissent en Juin-Juillet sont appelés « verdelli », ils proviennent de la floraison d'hiver et produisent une essence de qualité inférieure, à faible teneur en citral. Les fruits d'automne, appelés « bastardi » mûrissent en Septembre-Octobre et ne sont pas employés à la fabrication de l'essence. La principale récolte est celle des fruits d'hiver, dits « limoni ». Elle dure de Novembre à fin Mars. Ces citrons cueillis tout venant sont triés pour l'exportation. On traitait surtout ces dernières années, pour l'extraction de l'essence, le refus ayant moins de 70 millimètres de diamètre, ainsi que les fruits mal formés ou trop irréguliers.

Les citrons sont traités concurremment par l'un des procédés qui ont été décrits précédemment. Le rendement en essence est meilleur pour les citrons du début de la récolte (500 gr. à 550 gr. pour 1.000 citrons). Le rendement s'abaisse à mesure que s'avance la maturité (400 gr. à 450 gr. pour 1.000 citrons). L'essence du début de la récolte est plus riche en citral (jusqu'à 4,5 %), que l'essence de la fin (au maximum 4 %). Les meilleures qualités sont celles obtenues avec les fruits de Novembre-Décembre, appelés « prima fiore » et qui sont traités à l'éponge.

La production moyenne de l'essence sicilienne s'est élevée ces dernières années à environ 400.000 kg. par an. Elle a atteint jadis le chiffre de 600.000/700.000 kg. La production américaine était de l'ordre de 1.250.000/1.350.000 kilogs par an. L'essence de citron de Californie est de qualité très inférieure à l'essence italienne.

Les constantes limites habituellement admises sont les suivantes :

$d_{15}$	0,856 à 0,861 (exceptionnellement 0,854)
$\alpha_D^{20}$	+ 57° à + 61° (parfois + 56°)
$n_D^{20}$	1,4740 à 1,4780
citral %	3,5 à 5
% résidu d'évaporation	2,1 à 6,6

La détermination analytique capitale est l'évaluation de la teneur en citral, qui se fait par la méthode Standard, d'oximation, sans difficulté. Une fraude redoutable consiste à diluer une essence pure avec des terpènes de citron et à renforcer le titre en citral par l'addition de citral de lemongrass.

Les éléments constitutifs de l'essence de citron sont très nombreux et son analyse a été rendue encore plus délicate aux premiers savants qui s'en occupèrent, parmi lesquels de Saussure, Dumas, Berthelot, parce que la plupart des essences examinées étaient adulterées par de l'essence de térébenthine.

Elle renferme environ 90 % de carbures parmi lesquels on peut citer : un carbure aliphatique en C<sup>8</sup>, signalé par Burgess et Page, de l' $\alpha$ -pinène et du camphène trouvés par Schimmel et Cie ; du  $\beta$ -pinène, du  $\beta$ -phellandrène et du  $\gamma$ -terpinène, signalés par Gildemeister et Müller ; 2 sesquiterpènes, le bisabolène et le cadinène (?) et enfin le d-limonène (Tilden). Ce dernier carbure est le principal constituant des terpènes, tous les autres étant contenus en très petites quantités. Les éléments carbonylés sont les constituants les plus importants au point de vue olfactif. On y trouve des traces de méthylhepténone (Schimmel et Cie), de citronellal (Doebner); les aldéhydes octylique et nonylique signalés par von Soden et Rojahn ; les aldéhydes décycliques et lauriques trouvés par Elze et surtout le citral découvert en 1888 par Bertram, et dont l'essence contient de 3,5 à 5 %. Elle contient encore en petite quantité de l' $\alpha$ -terpinéol, de l'acétate de linalyle et de géranyle (Umney et Swinton), des traces d'antranilate de méthyle, et un produit caractéristique, le citraptène, qui est une coumarine méthoxylée. L'essence de citron peut être privée de ses terpènes et sesquiterpènes et fournit alors une essence déterpénée ou sesquidéterpénée avec un rendement qui varie de 4 à 8 %.

On produit en Sicile une petite quantité d'essence de *petit grain citronnier*, en distillant les brouts de taille. La constitution de cette essence a été étudiée en 1929 par L.S. GLITCH et Y.R. NAVES qui ont trouvé approximativement 55 % de terpènes ( $\alpha$ -pinène, camphène, dipentène et d-limonène); 4 % de l-linalol libre ; 3 % de géraniol et nérol en proportions égales ; 2 % de linalol et d' $\alpha$ -terpinéol, sous forme d'acétates ; 10 % de géraniol et nérol en proportions égales sous forme d'acétates et de géraniates ; 15 % de citral ; 2 % de composés sesquiterpéniques et 3 % d'acides combinés.

#### L'ORANGER BIGARADIER.

L'oranger amer ou bigaradier est une forme sauvage très rustique de l'oranger à fruits doux munis d'épines, parfois très acérées (*Citrus vulgaris* Risso — *Citrus Bigaradia* Duhamel — *Citrus Aurantium* var. *amara*). Il en existe de nombreuses variétés. Il aime la chaleur

et l'humidité et Rolet signale qu'une température moyenne annuelle de 14° lui est indispensable, ainsi qu'une moyenne estivale de 22/23°. Un froid de -5°/-6° peut lui être fatal. Son aire de culture est très étendue. On le trouve dans les Alpes-Maritimes, sur la Riviera Italienne, en Sicile, en Algérie dans la plaine de la Mitidja, en Tunisie dans la presqu'île du Cap Bon, au Maroc aux environs de Sidi Slimane, en Guinée française, aux Comores. Introduit au Paraguay par des missionnaires jésuites, il s'y est développé de façon extraordinaire, au point de faire de véritables forêts. Les plantations les plus importantes sont celles des Alpes-Maritimes, où l'on cultive soigneusement les plus belles espèces (près de 250.000 bigaradiers étaient cultivés en 1929 sur environ 280 hectares). Cette culture est délicate et onéreuse, car le bigaradier ne commence à porter une récolte normale que vers les 10 ans ; la pleine production se situe entre 20 ans et 30 ans.

La récolte des fleurs se fait pendant le mois de mai et l'ESSENCE DE NÉROLI est fabriquée par la distillation à la vapeur d'eau des fleurs fraîchement cueillies. Les rendements sont assez faibles et varient de 0,8 à 1,3 %, un rendement moyen de 1 gr. d'essence par kilog de fleurs étant considéré comme très satisfaisant. Cette distillation donne comme sous-produit l'eau de fleurs d'oranger chargée des principes aromatiques hydro-solubles. La récolte des fleurs et leur distillation se poursuit durant tout le mois de mai à Grasse où l'on traite annuellement en moyenne 900.000 kilogs de fleurs par ce procédé. La répartition annuelle normale d'une récolte est la suivante :

Alpes-Maritimes	Algérie	Tunisie	Maroc	Italie	Espagne
800 kgs	200 kgs	300 kgs	100 kgs	200 kgs	100 kgs

La finesse du néroli de Grasse est incomparable ; c'est certainement de toutes les huiles essentielles la plus suave. C'est aussi l'une des plus chères. Côtée sur place 1.100 fr. le kilog. lors de la crise de 1933, elle valait récemment 22/23.000 fr. le-kilog. Ses constantes analytiques limites sont les suivantes :

$d_{15}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$	I.E.
0,8696 à 0,8812	+ 0°20' à + 6°50'	1,4710 à 1,4740	20 à 46,2

L'étude de sa composition chimique fut commencée dès 1825 par Bonastre, par Boulay (1828) et approfondie par la suite par Tiemann, Semmler, Hesse, Zeitschel, Walbaum, Schimmel et Cie, Naves, les Etablissements Chiris.

Elle est approximativement la suivante :

35 % terpènes (pinène, camphène, dipentène) 30 % l-linalol ; 7 % acétate de l-linalyle ; 2 %  $\alpha$ -terpinéol ; 4 % géraniol + nérol ; 4 % acétates de géranyle et néryle ; 6 % d-nérolidol ; 0,6 % anthranilate de méthyle ; 0,1 % indol au maximum. Elle contient des traces de phénols, de jasmone, d'esters phénylacétiques, d'alcool benzylique, d'alcool phényléthylrique et certainement de phénylacétonitrile.

L'Essence de Petitgrain bigaradier est obtenue par la distillation des brouts de taille à Grasse, en Afrique du Nord, en Italie. Au Paraguay, les arbres qui constituent de véritables forêts sont abattus systématiquement pour la distillation. En Europe et en Afrique du Nord, la taille des arbres se fait en général après la récolte florale. Les brouts obtenus sont distillés avec un rendement moyen de 2 à 2,5 %. L'eau distillée qu'on appelle « eau de brouts » est de qualité très inférieure à l'eau de fleurs d'oranger, qu'elle sert souvent, malheureusement à frauder. Les quantités d'essence de petitgrain produites annuellement en moyenne sont les suivantes :

Paraguay	Alpes-Maritimes	Afrique du Nord	Italie
100.000 kgs	700 kgs	250 kgs	200 kgs

L'essence de Petitgrain de Grasse est la plus estimée. Viennent ensuite celles d'Afrique du Nord, d'Italie, et loin derrière l'essence du Paraguay.

La composition chimique de l'essence de petitgrain bigaradier est relativement peu connue. Elle a été étudiée par Wahlbaum, Huthig, Tiemann, Semmler, Charabot, Pillet, Passy, Schimmel et Cie. Elle est caractérisée par une teneur importante en esters (qui peut atteindre jusqu'à 76 %) composés surtout d'acétate de l-linalyle, avec des traces d'acétate de géranyle. Cette teneur en esters est surtout élevée dans les essences distillées à la vapeur sèche, qui évite la scission hydrolisante des esters. Elle contient comme alcools libres du l-linalol, du nérol (2 %), du d- $\alpha$ -terpinéol, du géraniol ; comme terpènes du camphène (?), du  $\beta$ -pinène, du dipentène. Elle contient probablement des sesquiterpènes non encore identifiés et une substance basique odorante.

L'Essence de Bigarade Zeste est produite généralement par le traitement des oranges bigarades à la machine Avena, qui provoque l'éclatement des cellules oléifères. La récolte des oranges amères se fait dans les Alpes-Maritimes du début Septembre à fin Novembre (leur couleur va alors du vert au vert tacheté de jaune). Il faut environ 250 à 300 kilogs de fruits pour obtenir un kilog d'essence, et la production française est d'environ 1.500 kilogs par an.

Il y a une vingtaine d'années, la production mondiale était approximativement de 25.000 kilogs (Sicile et



BRANCHE D'ORANGER EN FLEUR

(Clichés des Établissements A. Chiri)

Calabre : 20.000 kgs ; Jamaïque : 5.000 kg.). La production italienne semblait avant-guerre de 5.000 / 10.000 kilogs. La qualité de l'essence italienne — trop souvent fraudée avec de l'essence d'oranges douces — est très inférieure à celle de l'essence française.

Les constantes analytiques de l'essence de bigarade zeste sont les suivantes :

CONSTANTES	FRANCE	ITALIE
$d_{15}$	0,857/0,860	0,852/0,857
$\alpha_D^{20}$	+87°13' / +92°24'	+88° / +96°
$n_D^{20}$	1,4745/1,4770	1,4730/1,4750
% aldéhyde en C <sup>10</sup>	0,6/0,78	environ 1

L'étude de la composition chimique de l'essence de bigarade de France a été faite en 1939 par M. G. IGOLEN et D. SONTAG, qui ont caractérisé les produits suivants : 92 % de d-limonène ; 0,78 % d'aldéhydes (nonanal, décane, dodécane) ; 0,37 % d'alcools libres (linalol, terpinéol) et 2,1 % d'esters (acétate de linalyle, pèlargonate de décyle, acétates de néryle, de géranyle, de citronellyle).

#### L'ORANGER DOUX.

L'essence d'Oranges douces ou Portugal était surtout produite il y a une vingtaine d'années en Sicile et en Calabre. On trouvait également sur le marché des essences de Californie à arôme faible ; d'Espagne, à odeur fade et fortement colorées ; de Jamaïque ; du Japon, de l'Afrique du Sud. L'essence italienne s'obtenait en traitant les fruits mûrs du Citrus Aurantium Risso par l'un des trois procédés classiques. On peut dire qu'à cette époque, l'Italie détenait en cette matière un monopole absolu.

L'apparition sur le marché des huiles essentielles, de l'essence d'oranges douces de la Guinée Française se fit seulement en 1930, trois ans après le rapport du Professeur PERROT, à qui nous rendons ici un hommage mérité. Cette année-là, la Guinée française produisit 500 kilogs d'essence, alors que la production italienne s'élevait environ pour la même période à 158.000 kilogs. Ce fut ensuite une véritable révolution, car le marché international fut conquis par les qualités et le prix avantageux de la nouvelle essence. En 1938, la Guinée française produisit 239.296 kilogs d'essence de Portugal tandis que la production italienne tombait à quelques milliers de kilogs.

De véritables forêts d'orangers se trouvent dans le massif du Fouta Djallon, à l'altitude de 800 à 1.100 mètres. La récolte des oranges se fait à deux époques : de Novembre à Mars, et de Mai-Juin à Août-Septembre. La première récolte est la plus importante. On cueille les fruits au moment où ils vont entrer en

maturité, lorsqu'ils tournent au jaune. C'est à ce stade du développement que l'essence obtenue est la meilleure et que le rendement est optimum. Un arbre moyen fournit de 1.250 à 1.500 oranges, qui donnent environ 1 kilog d'essence. La dissémination des peuplements d'orangers du massif, donne à cette industrie un caractère familial. L'extraction se fait dans des « chantiers d'extraction ambulants » au moyen d'un matériel rudimentaire. Il comprend un racloir en acier, ou une coquille ; un récipient de 1 à 2 litres de capacité sur lequel s'opère le grattage (cuvette, casserole) ; un entonnoir en aluminium ou émaillé de 1 litre, avec un filtre en cotonnade indigène ; quelques bouteilles. Dès qu'il en a été recueilli 150 à 200cc, l'essence brute est versée à l'aide de l'entonnoir dans une bouteille de préférence légèrement enterrée, afin de la préserver de la lumière et de la chaleur. La bouteille pleine est décantée en la renversant et en laissant échapper l'eau. L'essence est ensuite collectée dans des bonbonnes de 10 à 15 litres. Tout ce travail est fait par des indigènes. Elle est ensuite l'objet d'une nouvelle décantation, puis filtrée sur des manches en coton et emmagasinée dans des fûts étamés, aussi pleins que possible.

Grâce aux efforts de la Chambre de commerce de Konakry, qui a standardisé la filtration, le stockage, le contrôle analytique, la renommée du Portugal Guinée n'a fait que s'accroître. Sa finesse incomparable et son prix raisonnable, avaient pratiquement éliminé du marché toutes les autres essences d'oranges douces.

Les constantes analytiques limites de l'essence d'oranges douces sont les suivantes :

CONSTANTES	GUINÉE	ITALIE
$d_{15}$	0,848 à 0,852	0,848 à 0,853
$\alpha_D^{20}$	+95°30' à +98°40'	+95°30' à +99°
$n_D^{20}$	1,4720 à 1,4740	1,4730 à 1,4750
% aldéhydes en C <sup>10</sup>	1,1 à 2,9 (plus généralement 1,2 à 2,2)	1,2 à 2,7

La valeur commerciale olfactive de cette essence est évidemment fonction de la teneur en aldéhydes. Cette teneur s'évalue facilement par la méthode standard d'oximation. Dans les analyses poussées, il y a lieu de déterminer le taux de peroxydation de l'essence par la méthode de Naves, au chlorure titané. L'indice de peroxyde permet de dépister les essences vieilles ou mal conservées.

Les premiers travaux sur l'étude de la composition chimique d'une essence aussi délicate que celle d'oranges douces, furent effectués par Wallach,



Semmler, Stéphan, Parry, Hall et Wilson. Stéphan donnait comme conclusions de son travail les résultats suivants : 96 % terpènes, 1 % produits oxygénés (aldéhyde n-décylrique, caprylate de nonyle, alcool nonylique, d-terpinéol, d-linalol) ; 3 % résidus. En 1932, au cours d'un travail remarquable, Y. R. NAVES donnait pour la composition de l'essence de Portugal Guinée les chiffres suivants :

Acides libres : traces (acides gras élevés). Phénols : traces dont hespérétine ( ? )

Terpènes 95-96 %	{	myrcène d-limonène terpinolène ( ? ) un terpène non étudié un terpène aliphatique $\text{éb}_{10}\text{mm} = 64^\circ$ (peut-être ocimène)
Aldéhydes 1,6 % (analyse)	{	aldéhyde octylique (présence possible) aldéhyde nonylique : traces aldéhyde décylrique citral
Alcools, Ethers volatils 0,6/0,8 %	{	alcool n-nonylique 20 % alcool n-décylrique (présence probable) nérol (et peut-être géranol) d-linalol 50 % d- $\alpha$ -terpinéol 15/20 % farnésol ou nérolidol (ou les deux) traces Ces alcools existent en partie combinés comme formiates, acétates, caprylates, caprates. anthranilate de méthyle : présence possible
Sesqui- terpènes : traces	{	sesquiterpènes donnant du dichlorhydrate de cadinène
Résidu 0,8%	{	acide caprylique acide palmitique acide cérotique un phytostérol de l'alcool cérylique une substance jaune fusion $108^\circ-110^\circ$ du carotène un corps xanthophyllique

En 1935, cet auteur signalait que l'essence de Portugal Guinée contenait de l'aldéhyde n-octylique (environ 1/4 à 1/2 de la quantité totale des aldéhydes). Enfin, au cours d'une étude non encore publiée, L. BENEZET et moi-même avons montré que le n-octanal était le principal aldéhyde de l'essence d'oranges douces de la Guinée Française (75-80 % de de l'ensemble des aldéhydes).

L'essence d'oranges douces peut être aussi privée de ses terpènes et sesquiterpènes et donne alors une essence déterpénée ou sesquidéterpénée avec un rendement de 2,5 à 5 % environ. Ces essences sont

solubles dans 1 vol. au maximum d'alcool à 80°. Leur teneur en aldéhydes, évaluée en aldéhyde C10 varie de 20 à 40 %.

\* \* \*

Les essences des agrumes qui étaient connues depuis longtemps et que l'on pouvait se procurer facilement par quantités importantes ont évidemment occupé une place de choix dans les débuts de la Parfumerie. Elles ont été jadis la base — et elles le restent encore — des eaux de toilette et des eaux de Cologne. Puis elles sont devenues des constituants importants des grands extraits modernes. Privées de leurs terpènes, et éventuellement de leurs sesquiterpènes, elles ont fourni des essences à très haute concentration, qui ont permis des effets de départ massif, et souvent originaux.

L'essence de mandarine est relativement peu employée. Elle permet de donner à une eau de Cologne ou à une eau de toilette, une nuance fruitée douce, suave, moins brutale que celle donnée par certains produits organiques. L'essence de mandarine déterpénée donne une tonalité très franche, puissante et tenace, qui a fourni dans certains parfums une note de départ originale. L'essence de petitgrain mandarinier peut être utilisée dans certaines eaux de Cologne, avec précaution, car elle occasionne parfois de la fluorescence. Elle donne des résultats appréciables en savonnerie.

L'essence de bergamote, grâce à sa douceur indéfinissable, à sa fraîcheur exquise, occupe une place de choix dans les eaux de toilette, les eaux de Cologne, et dans les grands extraits modernes. Les vieux parfums d'autrefois — comme le Bouquet des Sultanes, le Bouquet Caroline — devaient leur suavité et leur renom mérité à l'essence de bergamote, qui était aussi un constituant principal des anciennes eaux de toilette, comme l'Eau de la Reine de Hongrie, l'Eau Athénienne. Plus près de nous, les parfums Mousseline, Jockey club, Millefleurs, Peau d'Espagne, Opoponax, étaient tributaires de cette essence. Enfin, dans les grands extraits modernes, il n'est guère de parfums à note chypre, bois, cuir, aldéhyde, qui ne renferment une petite quantité ou une dose massive d'essence de bergamote, qui est incontestablement l'essence d'Agrumes la plus employée en Parfumerie.

L'essence de citron est employée à dose importante dans les eaux de toilette et les eaux de Cologne, auxquelles on veut donner une note rafraîchissante. Certains parfumeurs ont employé avec bonheur cette essence pour donner à des parfums, de constitution plus complexe, une note fraîche de départ, s'alliant heureusement à des notes aromatiques ou aldéhydées. Enfin, cette fraîcheur rend de grands services dans certaines notes purement florales comme le magnolia, le chèvrefeuille. L'essence de Petitgrain citronnier est



(Clichés des Établissements A. Chiris)

CUEILLEUSES ALGÉRIENNES DE FLEURS D'ORANGER BIGARADE

utilisée avec succès dans les Eaux de Cologne, et dans les compositions pour savonnerie.

L'essence d'orange bigarade est difficile à employer en dehors de certaines notes « Cologne » où sa tonalité un peu spéciale, amère, doit être méticuleusement dosée.

L'essence de néroli est indispensable dans les grandes eaux de Cologne où sa suavité donne une finesse incomparable, ainsi que dans de nombreux extraits de grande classe. Elle entre dans la composition des parfums orange pour crème, ainsi que dans les notes de base Acacia, Pois de Senteur, Narcisse.

L'essence de Petitgrain bigaradier est employée dans les eaux de toilette et dans les eaux de Cologne, chaque fois que l'emploi de l'essence de néroli donne un prix de revient trop élevé. Son excellente tenue aux alcalis la fait utiliser dans les compositions pour cosmétique et savonnerie à note Cologne, Oranger, Pois de Senteur, Narcisse, Tubéreuse.

L'essence d'orange douce est utilisée en grand dans les eaux de toilette, les eaux de Cologne, les lotions au Portugal, ainsi que dans les parfums pour dentifrices et pour cosmétique. L'essence de portugal déterpénée, grâce à sa haute teneur en aldéhydes, donne des notes de tête puissantes ; elle a été souvent employée comme succédané des aldéhydes gras dans la période autarchique que nous venons de vivre.

Après la tourmente que nous venons d'endurer, il y aura lieu de faire le point des déplacements d'activité qui ont pu se produire dans la production internationale des essences d'agrumes, et qui pourraient, cette fois encore, détrôner certains monopoles. Le Brésil paraît-il, aurait produit jusqu'à 400.000 kilogs d'essence d'oranges douces, et l'on m'annonce de Madagascar une essence de citron qui serait de fort bonne qualité !... Ne serait-ce pas l'occasion, dès la paix revenue, de mettre en valeur au point de vue de la production de ces huiles essentielles, certaines parties de l'Empire français comme l'Algérie, le Maroc, Madagascar, et surtout la Guinée, terre d'élection des Hespéridées. Et c'est à dessin que j'ai terminé cette causerie, en parlant de l'essence de Portugal de la Guinée Française qui détrôna victorieusement le monopole centenaire de l'essence sicilienne.

En vous remerciant de votre bienveillante attention, je m'estimerai satisfait, Mesdames et Messieurs, si cette conférence, un peu aride vous avait intéressés et vous avait montré l'importance considérable des essences d'agrumes pour l'industrie de la Parfumerie, industrie capitale à double titre, puisque essentiellement française et humaine, car on peut lui appliquer la belle pensée de Maeterlinck « La moindre joie conquise et la moindre douleur abolie doivent être marquées au livre de l'humanité ».

