

Les huiles essentielles d'agrumes.

R. HUET*

D - TECHNOLOGIE D'EXTRACTION

On distingue trois types de procédés :

- les procédés mécaniques pour l'huile essentielle de zeste,
- la distillation, pour les feuilles, les fleurs et, dans certains cas, les fruits ou les jus de fruits,
- l'extraction par solvant pour les fleurs ou le distillat de fleurs.

EXTRACTION MECANIQUE

On rappellera que l'huile essentielle des fruits est contenue dans des poches ou glandes, plus ou moins enfoncées dans le péricarpe appelé flavedo. L'huile essentielle exerce une pression sur les parois de la poche si bien qu'il suffit de plier l'écorce fraîche pour faire éclater les poches et on observe alors un brouillard d'huile essentielle qui se disperse dans l'atmosphère.

Procédés manuels.

Le procédé à la cuillère a été utilisé jusque dans les années 1960 en Guinée et en Tanzanie. L'opérateur tient l'orange dans une main et dans l'autre une cuillère à soupe dont un bord a été affûté. Il fait tourner l'orange en appliquant le bord affûté sur l'écorce. L'huile essentielle jaillit, mélangée à un sérum exsudé par les tissus blessés du flavedo. L'émulsion est recueillie dans une bouteille munie d'un entonnoir et décantée dans la bouteille. La phase huile essentielle surnage et est transférée dans une autre bouteille - de préférence une bouteille en verre teinté que l'on bouche avec un fragment d'écorce. Un opérateur exercé traite 1 000 oranges par jour et recueille un litre d'huile essentielle. Le rendement est de 4,5 p. 1000.

Le procédé à l'éponge a été utilisé en Sicile pour l'huile essentielle de citron.

Le citron est coupé en deux hémisphères et la pulpe extraite avec une cuillère tranchante. L'écorce est immergée dans l'eau plusieurs heures pour que sa turgescence augmente. L'opérateur presse la calotte évidée en la pliant d'une main et il absorbe l'huile essentielle qui s'échappe avec une éponge qu'il tient de l'autre main en s'appuyant sur un barreau à cheval sur un seau. Puis il exprime l'huile

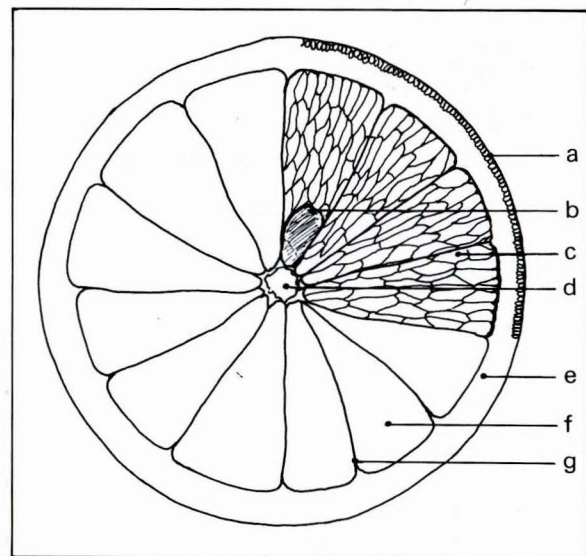


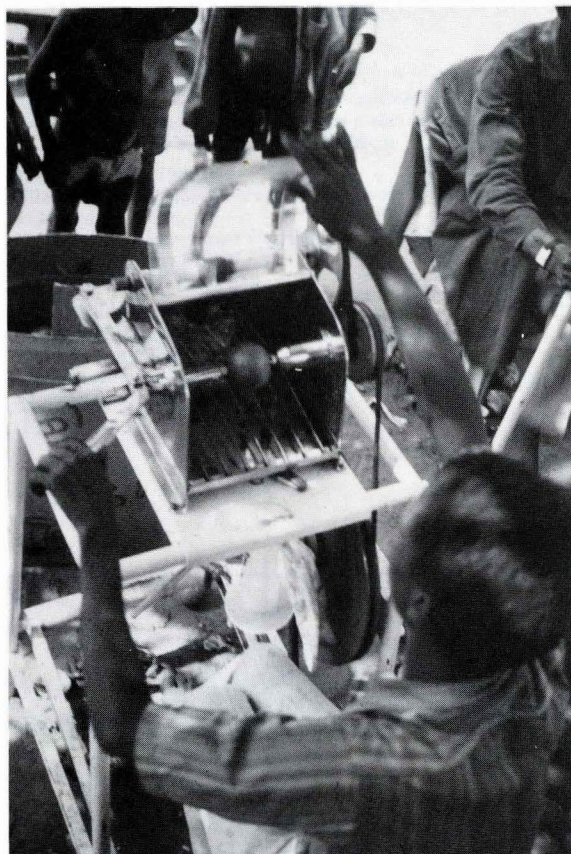
FIGURE 3 - Section équatoriale d'une orange.

- a - glande à huile essentielle
- b - graine
- c - cellule à jus
- d - coeur - columelle
- e - albedo
- f - quartier
- g - membrane du quartier

essentielle de l'éponge en l'essorant au-dessus du seau. Après décantation et filtration, on recueille l'huile essentielle avec un rendement variable.

Procédés semi-manuels.

Avec la machine à aiguille, type Séville, l'orange est saisie entre deux mâchoires appliquées sur ses pôles qui l'entraînent dans un mouvement de rotation. Un bras, dont l'extrémité est terminée par une aiguille, applique celle-ci sur le fruit en mouvement. De cette façon, l'aiguille trace un sillon sur toute la surface de l'écorce. L'huile essentielle, mêlée de sérum, s'échappe de la blessure et est recueillie



Extracteur ROZE-SCHWOB.

sous le fruit par gravité. Ce système est très difficile à maîtriser car le fruit doit être bien centré entre les mâchoires et l'aiguille ne doit gratter le fruit qu'en surface - autrement la partie blanche sous-jacente de l'écorce, l'albedo, absorberait l'huile essentielle -. Un procédé amélioré, procédé ROZE-SCHWOB, brevet IFAC, améliore le rendement. L'aiguille est pourvue d'un piège qui condense le brouillard d'huile essentielle émis par l'aiguille. Néanmoins, on n'est jamais parvenu à automatiser entièrement le procédé à cause des difficultés de centrage des fruits entre les mâchoires. Le rendement ne dépasse pas 3 p. 1000.

La machine CALABRESE ou GANGERI (D 7) a été utilisée pour les bergamotes depuis 1940. Les fruits entiers, préalablement ressuyés puis réhydratés, sont placés dans une coupelle fixe hérissée de pointes intérieurement. Une coupelle supérieure, côtelée et mobile, entraîne les fruits dans un mouvement de rotation. Les pointes abrasent l'écorce et l'huile essentielle, émulsionnée par le sérum des tissus blessés, s'échappe par le trou de vidange de la coupelle fixe. L'émulsion est ensuite filtrée et pressée à travers un molleton en laine.

Le rendement pouvait atteindre 4,8 p. 1000. L'entraînement de la coupelle supérieure se faisait à la main par l'intermédiaire d'une grande roue. Puis on a utilisé un moteur électrique. Cette machine pouvait traiter 100 kg de fruits à l'heure.

Procédés mécaniques.

Avec la presse à vis floridienne (D 8), on traite les calottes d'écorce, après l'extraction du jus. Les calottes sont entraînées dans un cône métallique perforé de petits trous, par une vis sans fin. L'émulsion d'huile essentielle est forcée à travers les trous du cône par la pression imprimée aux écorces. On peut faciliter l'entraînement de l'émulsion en injectant de l'eau. L'huile essentielle est séparée de l'émulsion par double centrifugation.

La presse à vis floridienne a été utilisée jusqu'aux années 1960. Le rendement varie de 4 à 9 livres d'huile essentielle par tonne d'écorce. Les machines les plus efficaces traitaient 2 tonnes/heure.

La «FMC in line» (D 8). Cette machine, complexe, réalise simultanément l'extraction du jus et celle de l'huile essentielle sans contacts réciproques. Le fruit est distribué dans une coupelle formée de doigts métalliques fixes. Une autre coupelle, formée de doigts mobiles et grands ouverts, s'abat sur le fruit et le presse, les doigts mobiles se referment entre les doigts fixes de la coupelle inférieure. Simultanément, une canule, creuse et perforée de trous, s'introduit dans la partie inférieure du fruit. Le jus du fruit est exprimé et rentre dans la canule, alors qu'en surface un jet d'eau entraîne l'émulsion d'huile essentielle exprimée de l'écorce par les doigts métalliques. Après l'extraction, les résidus du fruit, écorce et pulpe, tombent dans un récepteur-transporteur.

Munie de 5 postes d'extraction, la «FMC in line» traite 2 tonnes de fruits à l'heure. Conçue davantage pour l'extraction du jus que pour celle de l'huile essentielle, son rendement en essence demeure faible, de l'ordre de 1 p. 1000.

Machines pelatrices.

Ces machines traitent le fruit entier comme la Calabrese. Il en existe des modèles divers.

Jusqu'aux années 1960, on a utilisé une machine semi-automatique : la pelatrice AVENA, sorte de parmentière adaptée aux citrons principalement. La machine se présente comme une cuve à axe vertical. Deux plateaux horizontaux à surface abrasive sont solidaires de l'axe. Les parois sont tapissées de plaques de verre ou d'acier inoxydable recouvertes de pointes. Le chargement en fruits se fait par le haut, à la main. L'axe est alors mis en rotation avec un moteur électrique à 60 t/mn et les fruits sont râpés sur les parois et les plateaux tandis qu'une aspersion d'eau entraîne l'émulsion et les débris végétaux. L'émulsion est filtrée à travers un filtre presse puis elle est décantée dans une série de trois réservoirs, les bacs florentins. La partie surnageante est alors envoyée dans une centrifugeuse qui sépare l'huile essentielle. L'eau saturée d'essence est recyclée. Cette machine pouvait traiter une tonne d'huile à l'heure. Simple et robuste, elle trouvait son emploi dans les lieux écartés de tous services de dépannage.

Actuellement, trois types de machines pelatrices continues se sont imposés. En Floride, l'extracteur BROWN et en Italie la Polycitrus INDELICATO et la pelatrice SPECIALE.

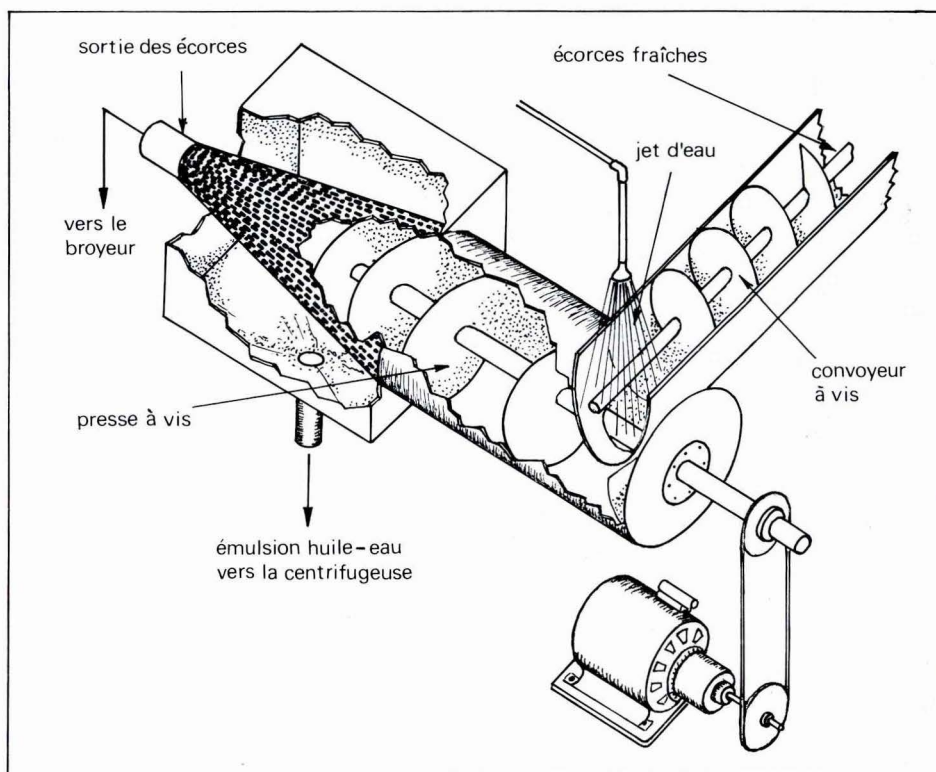


Figure 4 - Schéma de la presse à vis (D 8).

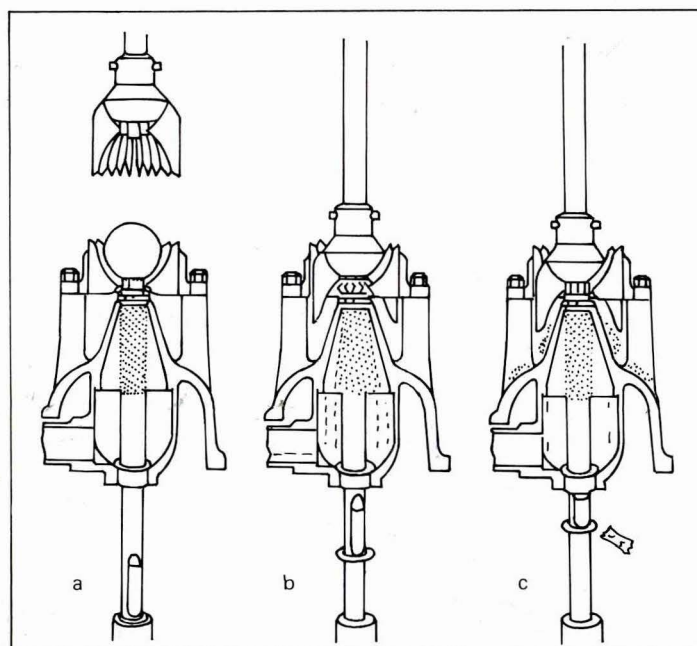


Figure 5 - Schéma de fonctionnement de l'extracteur FMC «in line» - FMC San José (Californie).

En Espagne, la CALVILLO adaptée à un produit particulier.

● L'extracteur BROWN (D 10).

Un lit de rouleaux abrasifs en acier inoxydable est immergé dans un bac plein d'eau. Les fruits sont déversés à

l'extrémité du bac et sont répartis sur les rouleaux qui tournent dans le même sens que les fruits poussés par des palettes horizontales. Les fruits abrasés par les rouleaux laissent échapper leur huile essentielle dans l'eau du bac qui forme une émulsion, laquelle, déversée par un trop plein, est filtrée, décantée et centrifugée. La phase aqueuse est recyclée. Les fruits, grattés, sont dirigés vers l'extracteur de jus.

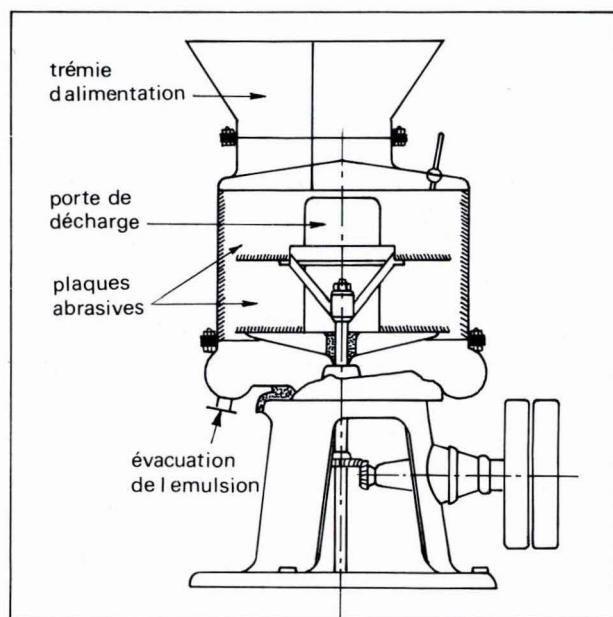


Figure 6 - Pelatrice Avena (F II. Avena) Messine.

● La polycitrus INDELICATO (D 5).

Comme dans l'extracteur BROWN, les fruits circulent sur des rouleaux abrasifs mais ils ne baignent pas dans l'eau. Ils sont arrosés par une série de jets d'eau et l'émulsion eau-huile essentielle est recueillie dans un bac situé sous les rouleaux. Les fruits sont alors dirigés vers l'extracteur de jus alors que l'émulsion, filtrée et décantée dans les bacs florentins est séparée par centrifugation. La phase aqueuse est recyclée. Cette machine peut traiter 8 à 20 tonnes de fruits à l'heure.

● La pelatrice SPECIALE (D 15).

Cette machine se présente comme un cylindre de 1 m de diamètre et de 3 m de long, d'axe horizontal. La partie inférieure est tapissée par 12 rouleaux en acier inoxydable, abrasifs, et le corps du cylindre est parcouru par une vis d'Archimède couverte sur ses deux faces par une feuille d'acier inoxydable abrasif. Une pulvérisation d'eau est prévue sur la partie supérieure du cylindre.

Les fruits sont chargés à l'extrémité par une trémie latérale et poussés par la vis vers l'autre extrémité, tout en étant grattés par les parois de la vis et par le lit de rouleaux. L'abrasion de l'écorce peut être modulable en faisant varier la vitesse de rotation des rouleaux.

L'eau d'aspersion forme une émulsion avec l'huile essentielle extraite qui est recueillie par un orifice central situé sous le cylindre, puis filtrée, décantée et centrifugée de façon conventionnelle.

La pelatrice SPECIALE peut traiter de 6 à 20 tonnes de fruits à l'heure suivant les modèles.

● La pelatrice CALVILLO.

Elle râpe les fruits avec une série de rouleaux abrasifs travaillant par couple et tournant en sens contraire. Les fruits sont versés automatiquement entre les deux rouleaux et parviennent à l'autre extrémité complètement râpés. Les râpures sèches (appelées cous-cous par les professionnels) tombent entre les rouleaux et sont recueillies sur un tapis roulant. Elles sont ensuite pressées à sec et fournissent une huile essentielle très colorée, appréciée par les fabricants de sodas et de boissons à l'orange désirant proposer à leur clientèle un produit coloré naturellement.

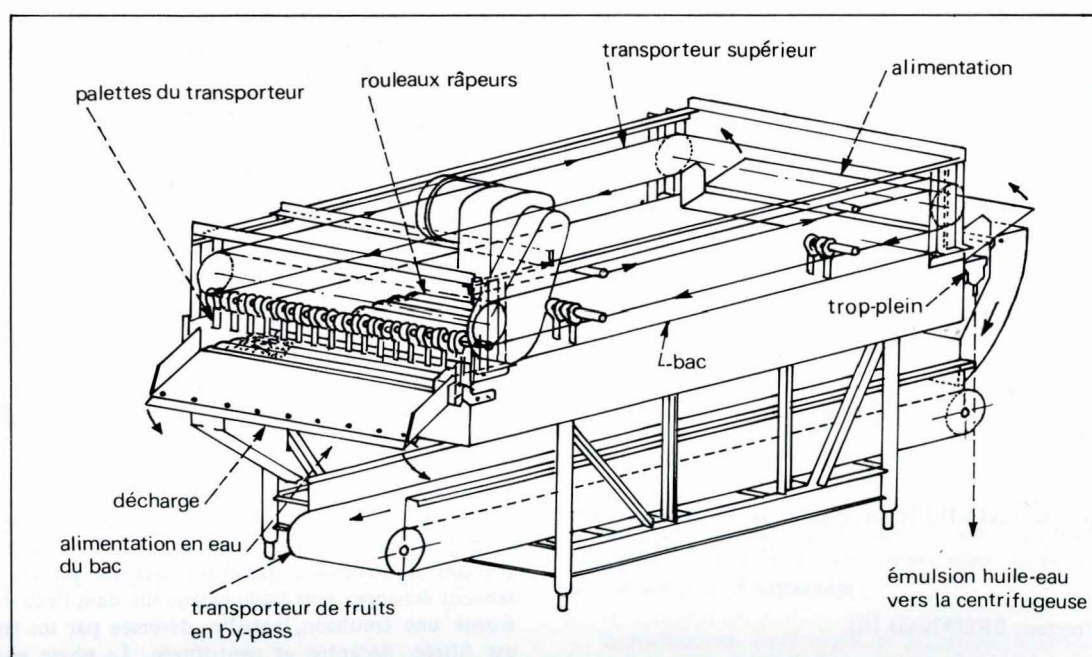
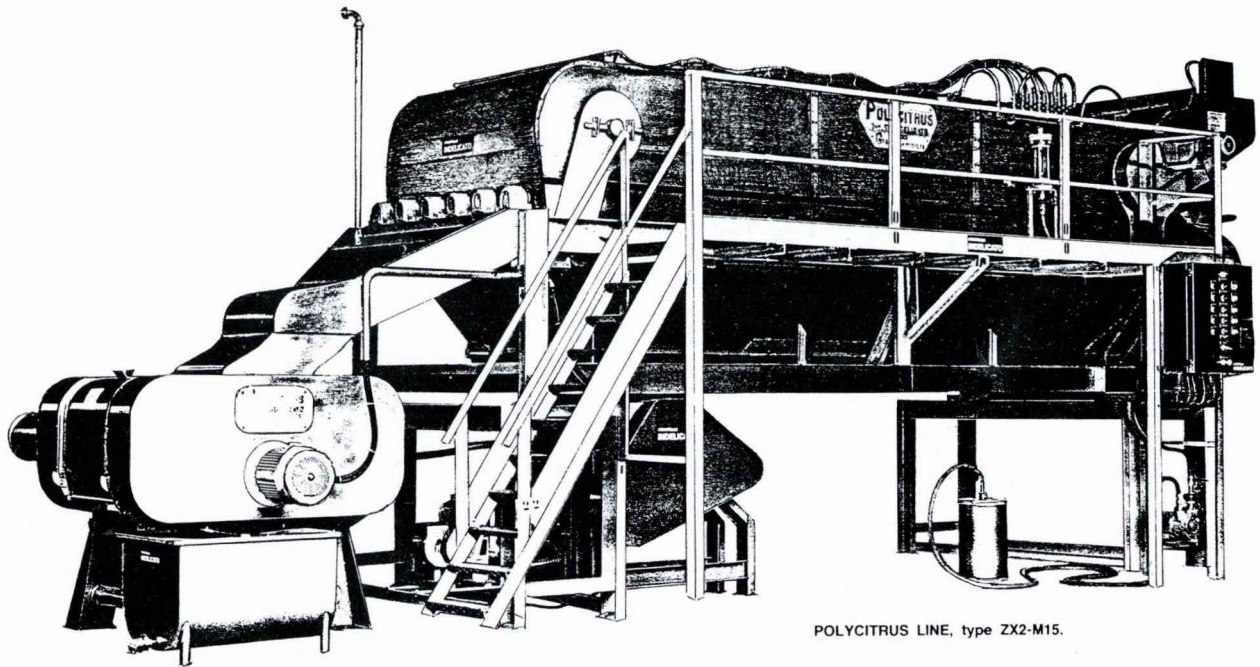


Figure 7 - Extracteur d'huile essentielle BROWN (Covina, Californie).



POLYCITRUS LINE, type ZX2-M15.

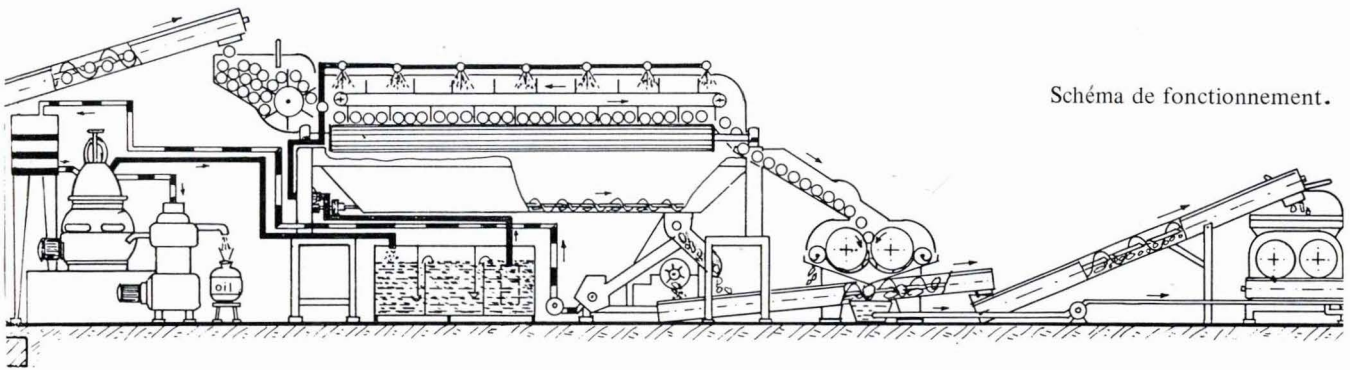


Schéma de fonctionnement.

Figure 8 - Polycitrus Zx2.- Fratelli INDICATO (Giarre - Sicile) (D 5).

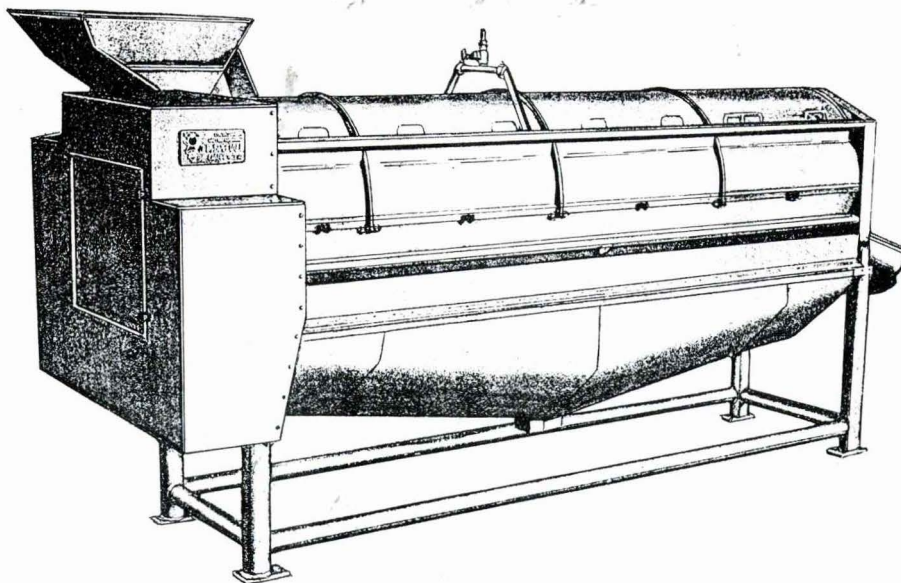


Figure 9 - Pelatrice F. SPECIALE (Giarre, Italie) (D 15).

Machines sfumatrici.

La sfumatrice SPECIALE applique le principe de l'extraction à l'éponge. Le fruit est d'abord coupé en deux et son jus est extrait. Une bande métallique cannelée entraîne les calottes d'écorce contre un carter demi-cylindrique en acier inoxydable percé de trous. L'axe du rouleau entraînant la bande est décentré par rapport à l'axe du carter. Les écorces entraînées entre les deux surfaces sont pliées et légèrement pressées. Les poches à essence éclatent et l'émulsion d'huile essentielle s'écoule par les trous du carter et est recueillie dans un bac sous l'appareil. On facilite l'entraînement de l'émulsion et le lavage des écorces par une aspersion d'eau recyclée.

La sfumatrice SPECIALE est principalement utilisée en Sicile pour l'extraction d'huile essentielle de citron (D 15).

La sfumatrice INDELICATO (D 5) traite le fruit entier avant l'extraction du jus comme les pelatrices. Elle consiste en une plate-forme formée de bandes d'acier inoxydable hérissées de petites pointes. Pour cette raison, on l'appelle familièrement «lit de fakir». Deux axes perpendiculaires au tapis, mais dans le même plan, portent des cames excentrées qui impriment au tapis, en tournant, des vibrations énergiques. Les fruits approvisionnés par une trémie à l'extrémité du tapis sont entraînés par des palettes vers l'autre extrémité tandis que les vibrations du tapis les font danser sur les pointes. Une aspersion d'eau recyclée est prévue au dessus du tapis, lavant l'huile essentielle dégagée par les trous percés dans l'écorce des fruits par les pointes du tapis. L'émulsion est recueillie dans un réservoir muni d'une vidange sous l'appareil. Elle est traitée de façon habituelle.

La sfumatrice INDELICATO ne travaille pas comme une pelatrice puisque les fruits sont piqués et non râpés. Les débris végétaux produits sont beaucoup moins importants et l'huile essentielle contient peu de colorants de l'écorce et peu de cires. De plus, il n'y a pas de contact entre l'huile

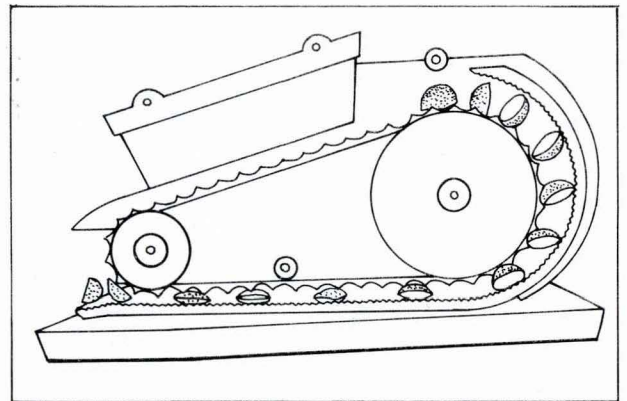


Schéma de fonctionnement.

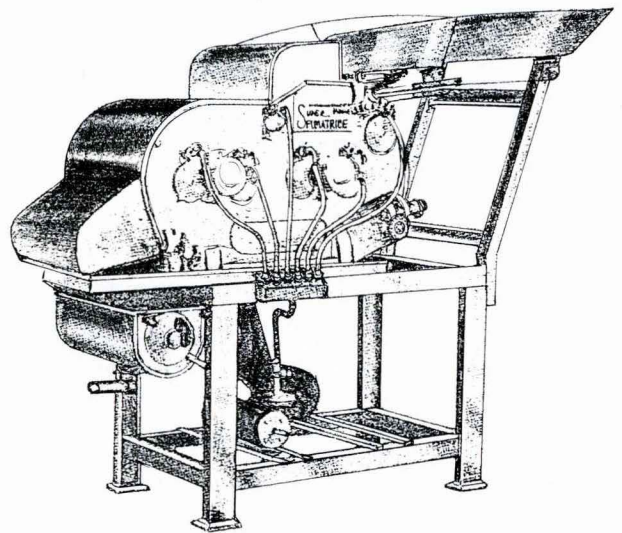


Figure 10 - Sfumatrice Speciale (F. sco Speciale - Giarre - Catania).

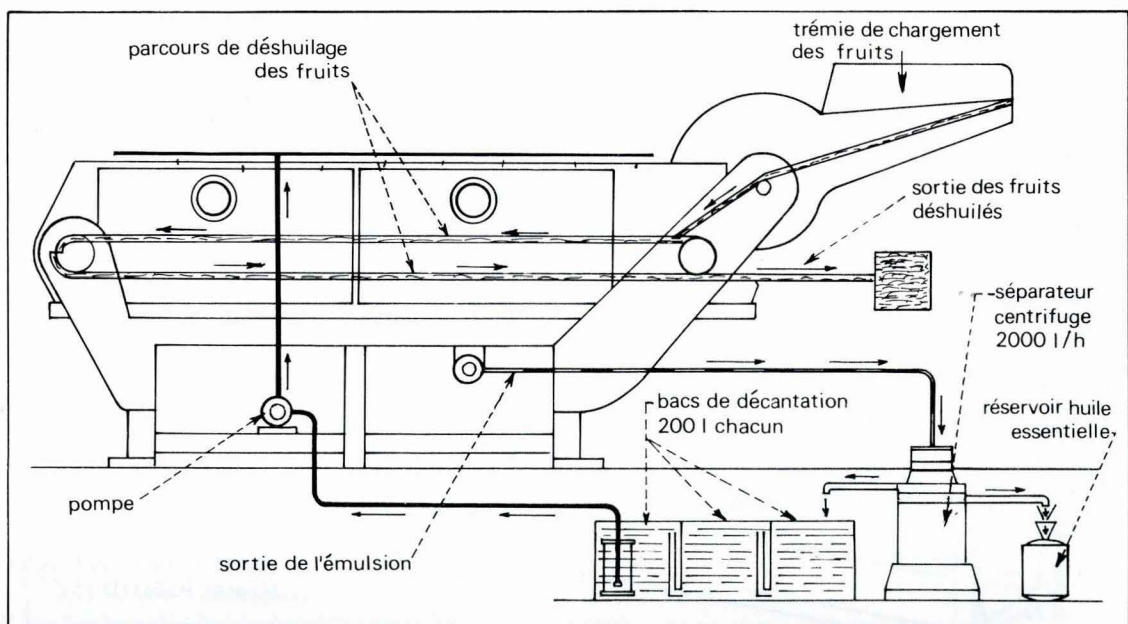
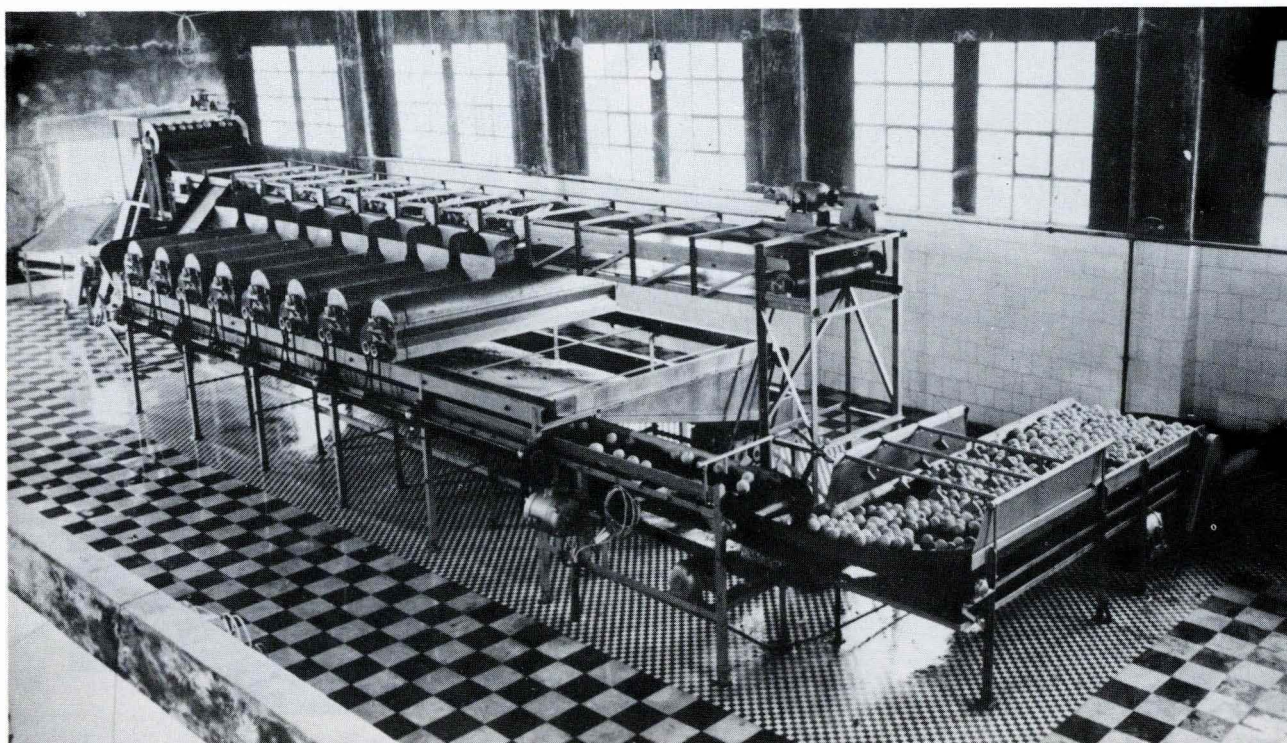


Figure 11 - Schéma de la nouvelle Sfumatrice type MK Large avec bacs de décantation et séparateur centrifuge (D 5).



Machine extractrice d'huile essentielle CALVILLO.
Le nombre de rouleaux est adapté au débit recherché.

essentielle et les restes de jus acide qui se trouvent sur les parois internes des calottes traitées par la SPECIALE. Donc, on produit moins d'artefacts dans l'essence. On peut dire que l'huile essentielle obtenue avec la sfumatrice INDELCATO est d'une grande pureté. Mais elle ne peut traiter, suivant le type de machine, que 2 à 4 tonnes d'oranges à l'heure et de 1 à 2,2 tonnes de citrons ou de bergamotes avec un rendement médiocre de 3 p. 1000 environ.

LA DISTILLATION

Précisons tout d'abord que le terme «distillation», employé très largement pour les huiles essentielles, est impropre et qu'il conviendrait plus justement de parler d'entraînement à la vapeur d'eau. En effet, on utilise, comme véhicule d'entraînement des composés aromatiques volatils, la vapeur d'eau qui permet de séparer à 100°C des composés dont le point d'ébullition varie de 160 à 300°C sous la pression atmosphérique et qui souvent se décomposeraient avant d'atteindre leur température d'ébullition.

L'huile essentielle de lime.

A l'origine, dans les Caraïbes, les limes étaient broyées entières dans des moulins à canne à sucre et le jus laissé décanter pendant trois semaines dans des tonneaux en bois. La pulpe légère et l'huile essentielle se rassemblent dans la couche supérieure et les fragments d'écorce se déposent dans le fond. La phase supérieure était ensuite distillée dans des alambics rudimentaires, d'abord en bois, puis en cuivre, puis en acier inoxydable. La phase intermédiaire était utilisée comme boisson très appréciée par les marins, car per-

mettant d'éviter le scorbut. Précisons que le jus de lime peut se conserver assez longtemps sans traitement thermique car son pH est bas, de l'ordre de 3,1.

Actuellement (E 12), les fruits sont broyés dans une presse à vis. Les alambics de 3 à 5 000 litres sont en acier inoxydable à double paroi et chauffés par une chemise de vapeur à 0,15-0,20 bars. En début de chauffage, on accélère la mise à température par injection directe de vapeur dans la masse. On maintient souvent l'injection directe à plus faible débit pour obtenir une bonne agitation et pour compenser les pertes de la masse qui se vaporise.

Les condenseurs sont de type multitubulaire et donc d'un nettoyage facile. Le débit de l'eau de refroidissement est réglé de façon qu'elle atteigne 80°C à la sortie du condenseur et que le distillat s'écoule à 25-30°C.

La distillation doit être menée soigneusement, douce et lente au début avec la vapeur à basse pression, et plus vigoureusement dans les dernières heures de l'opération. Il convient surtout d'éviter les brûlures et les surchauffes contre les parois de l'alambic.

L'huile essentielle obtenue doit être presque incolore, légèrement jaune à la fin de la distillation. Il convient de ne pas arrêter prématurément l'opération car l'essence privée de ses constituants les plus lourds perdrait de ses qualités.

Le rendement des fruits en huile essentielle varie de 4 à 5 p. 1000 suivant leur degré de maturité. Avec des fruits trop mûrs ou tombés à terre (1), le rendement diminue.

(1) - Il est tentant de ramasser les fruits tombés à terre car le limettier est pourvu d'épines acérées qui compliquent la cueillette manuelle.



Photo «Nerolium». Distillation de fleurs d'orangers à Golfe Juan (avec la courtoisie de Nérolium).

Figure 12 - Schéma de l'équipement pour la distillation de l'essence de lime.

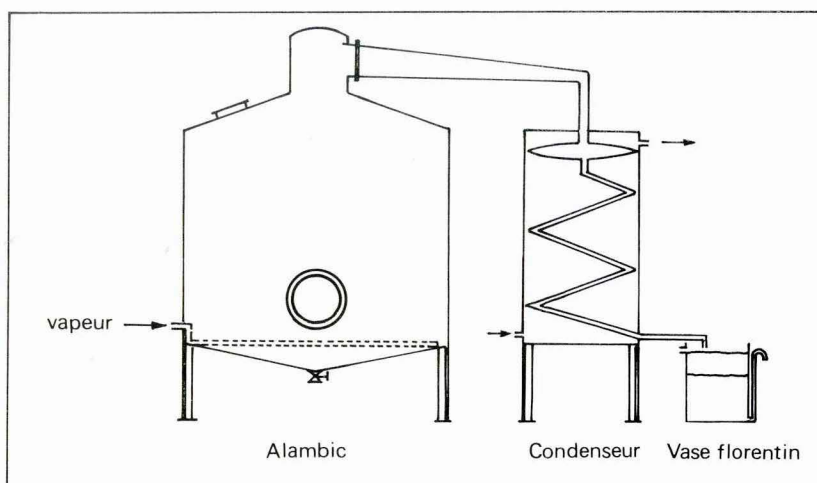
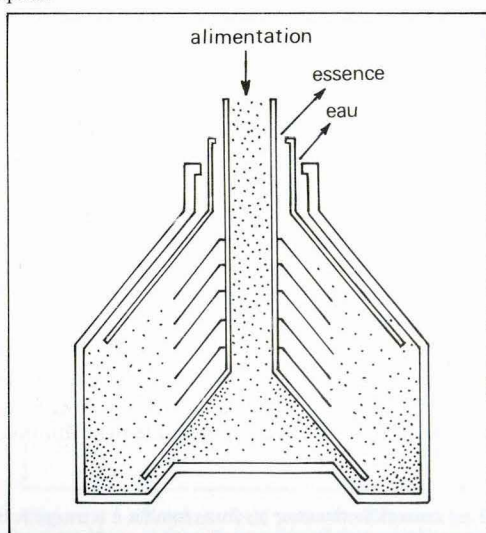


Figure 13 - Tambour d'une centrifugeuse à disques.



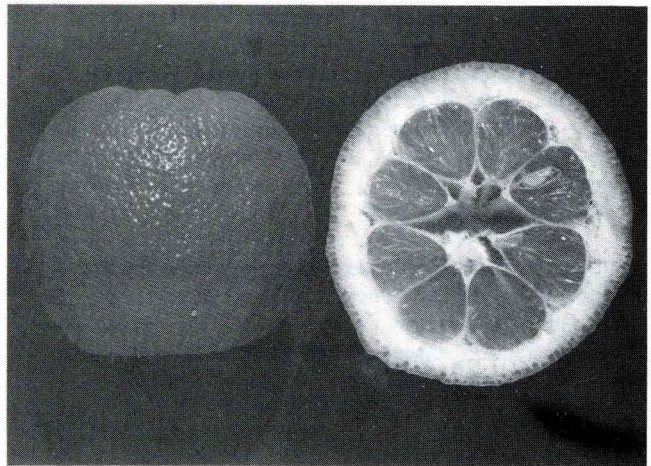
Huile essentielle de petitgrain bigarade.

L'huile essentielle de petitgrain bigarade provient des tailles pratiquées dans les plantations de bigaradiers, en France de juin à septembre, en Italie de février à avril. Les feuillages coupés sont chargés dans les alambics de 1 500 à 2 000 litres et la distillation se pratique par injection directe de vapeur. L'opération dure 2 à 2 h 30, de telle façon que l'on recueille 800 g de distillat par kg de matériel végétal, 500 kg de feuilles produisant 1 kg d'huile essentielle de petitgrain.

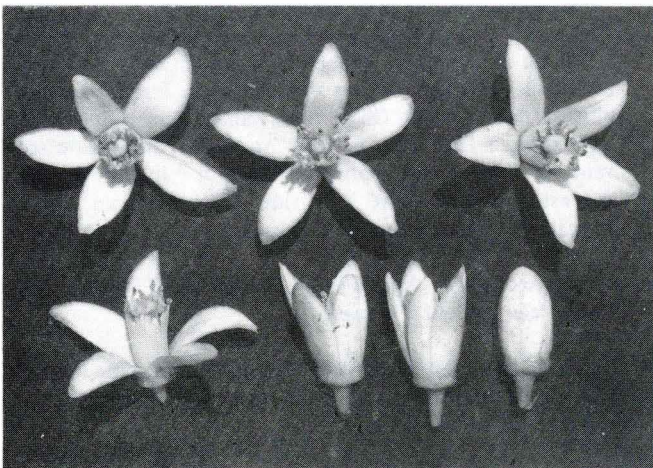
Le produit est très apprécié mais les quantités offertes sont faibles : quelques centaines de kg.

Au Paraguay et en Haïti, la production est beaucoup plus importante mais la qualité est très différente pour diverses raisons.

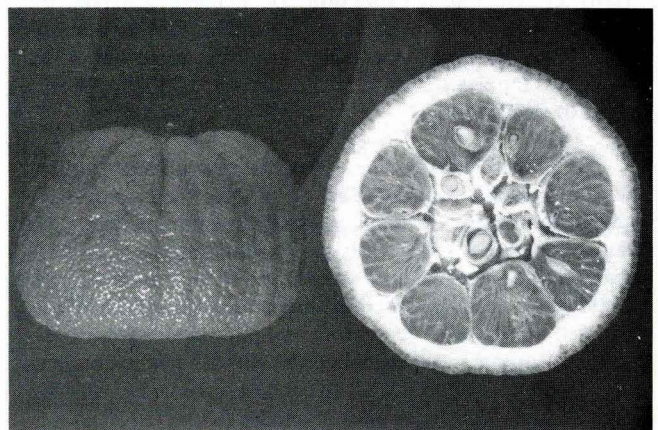
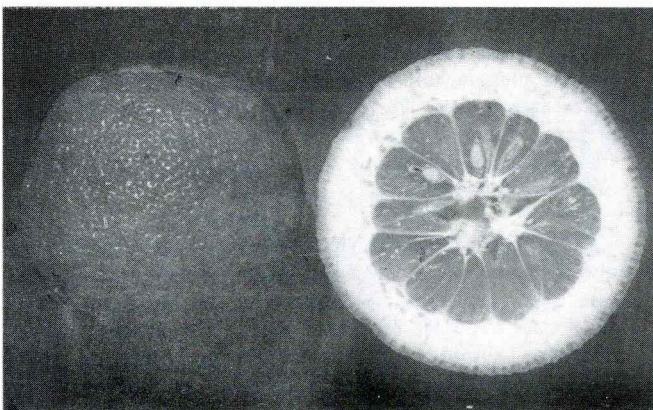
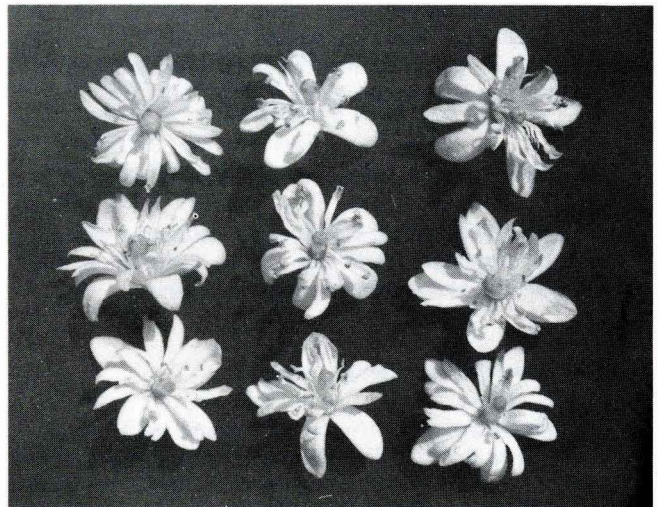
LE BOUQUETIER A FRUITS MOUS



LE BOUQUETIER A GRANDES FLEURS



LE BOUQUETIER DE NICE A FLEURS DOUBLES



*Ces photos sont parues dans la revue marocaine
AL AWAMIA, de janvier et juillet 1964.*

- L'origine du produit.

Les espèces végétales ne sont pas pures. Orangers doux et orangers amers se sont hybridés et ont donné naissance à une espèce appelée «Apepú» au Paraguay, peu homogène.

- La matière végétale.

Il existe au Paraguay des plantations bien conduites, mais une partie de la production provient de forêts d'orangers sauvages et la taille y est conduite dans le seul souci de profit immédiat, si bien que cette forêt ne se régénère pas aussi vite qu'elle est détruite.

- La distillation.

Là où existent des plantations, la distillation se pratique comme en Europe. Mais, en forêt, on utilise des appareillages plus rustiques. Le générateur de vapeur est un fût de 200 litres chauffé à feu nu. L'alambic en bois, de forme conique, peut recevoir de 300 à 600 kg de feuilles. La vapeur est injectée à la base et la distillation peut durer 6 heures. L'opération est menée avec modération car le générateur ne présente pas de garantie de sécurité, et par ailleurs le condenseur est d'une efficacité relative. Si bien qu'il y a début de condensation dans l'alambic et que le fond se remplit d'eau. La teneur en acétate de linalyle de l'huile essentielle s'en ressent. Le rendement est cependant important puisqu'il peut varier de 0,25 à 0,50 p. 100.

Autres huiles essentielles de petitgrain.

On trouve également, en Italie, des petitgrains de mandarine, de bergamote et de citron, mais aucun de ces produits n'atteint l'importance du petitgrain bigarade.

Huile essentielle de Néroli - bigarade.

L'huile essentielle de Néroli est obtenue par la distillation des fleurs de bigaradier. Cette industrie a pris naissance en Italie (Calabre) et en France puis s'est étendue aux pays du Maghreb et au Liban. Une importante production en Haïti est en voie d'extinction. De manière générale, les quantités de Néroli offertes sur le marché sont en diminution car la cueillette manuelle des fleurs exige une main d'œuvre importante et la technique de distillation beaucoup de savoir-faire.

En France, dans la région de Grasse, les efforts de sélection ont abouti à la création de variétés bien adaptées à cette production. Ce sont les bigaradiers bouquetiers. Certains, comme le «Riche Dépouille» de Grasse, se caractérisent par un groupement dense de bouquets floraux à l'extrémité des rameaux. D'autres variétés donnent des fleurs volumineuses à nombre de pétales double, triple voire quadruple : Bouquetier de Nice à fleurs doubles. D'autres, enfin, donnent des fleurs de grande taille à pétales charnus : Bouquetier de Nice à grandes fleurs (D 2 et 3).

La cueillette se fait d'avril à début juin. Un arbre peut donner 10 kg de fleurs ; c'est également la quantité optimale qu'un cueilleur peut récolter par jour.

La distillation se pratique dans des alambics à double fond ou à chemise de vapeur. Les fleurs y sont versées en suspension dans de l'eau. Par exemple, un alambic de 700 litres sera rempli avec 250 à 300 kg de fleurs et 1,5 fois cette quantité d'eau.

La distillation à la vapeur sèche donne de mauvais résultats car les pétales se collent entre eux et la vapeur se crée dans la masse des cheminements privilégiés si bien que l'extraction est incomplète.

On poursuit la distillation jusqu'à obtenir 1 litre de distillat par kg de fleurs. Il se sépare alors dans l'essencier 1 g d'huile essentielle par litre (et donc par kg de fleurs). L'opération dure 3 heures. Le distillat est soigneusement récupéré car il contient encore de l'huile essentielle sous forme dissoute : c'est l'eau de fleur d'oranger.

On obtient une eau plus concentrée en opérant de la façon suivante : 1 000 kg de fleurs, 800 litres d'eau, 700 litres de distillat. Cette eau de fleur d'oranger est dite à 70 p. 100 et contient, en solution, 0,35 g/l d'huile essentielle.

Les plus grands soins doivent être apportés pour conserver cette eau dans les meilleures conditions d'hygiène. L'activité antimicrobienne et antifongique naturelle du produit constitue un facteur favorable.

EXTRACTION AU SOLVANT

Absolute d'eau de fleur d'oranger.

Il est possible de récupérer les constituants de l'huile essentielle de fleurs dissous dans l'eau du distillat par une extraction au solvant. On pratique habituellement une triple extraction à l'éther de pétrole. Après évaporation du solvant, la concrète est reprise par l'alcool éthylique rectifié qui est ensuite évaporé sous vide. On obtient un liquide brunâtre à l'odeur puissante : l'absolue.

On récupère 1 kg d'absolue à partir de 3 000 à 3 500 litres d'eau de fleur d'oranger.

Si l'absolue est recherchée en priorité, on saute l'opération de distillation et l'on pratique l'extraction au solvant directement sur les fleurs.

LA DETERPENATION

Les huiles essentielles de zeste d'agrumes contiennent, pour la plupart, une proportion prédominante d'hydrocarbures terpéniques. Plus de 90 p. 100 dans les essences d'orange douce, de bigarade, de citron, de lime, de mandarine. Seules les essences de zeste de bergamote n'en contiennent que 50 p. 100.

Ces hydrocarbures participent beaucoup plus faiblement que les composés oxygénés au profil aromatique de l'huile essentielle. Leur rôle n'est cependant pas inexistant. C'est ainsi que WILSON et SHAW (H 7) ont montré que le mélange Thymol-N. Méthyl anthranilate préconisé par KUGLER et KOVATS, pour reconstituer l'arôme de la

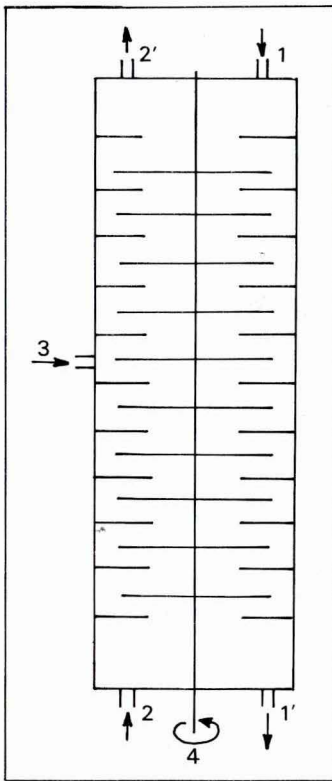


Figure 14 - Schéma d'une colonne de déterpénération par solvants.
 1 - entrée du solvant polaire.
 2 - entrée du solvant apolaire.
 1' - sortie du solvant polaire chargé des composants polaires de l'huile essentielle.
 2' - sortie du solvant apolaire chargé des composants apolaires de l'huile essentielle.
 3 - entrée de l'huile essentielle.
 4 - axe rotatif.

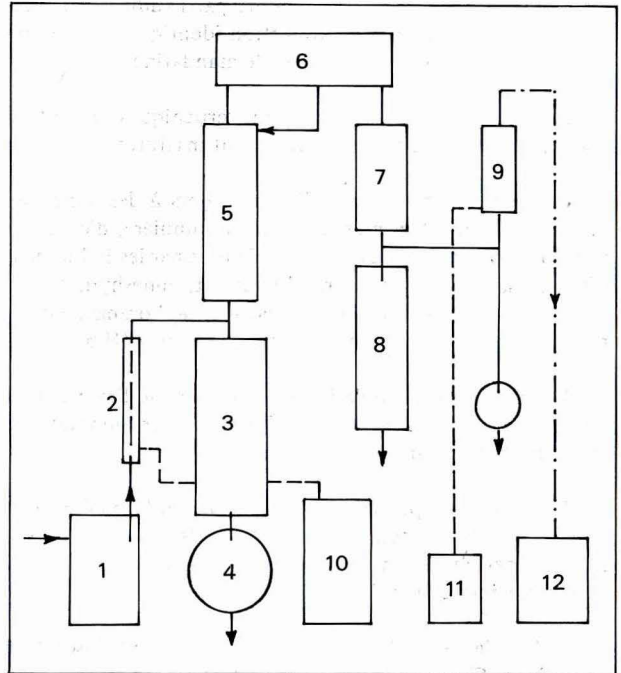
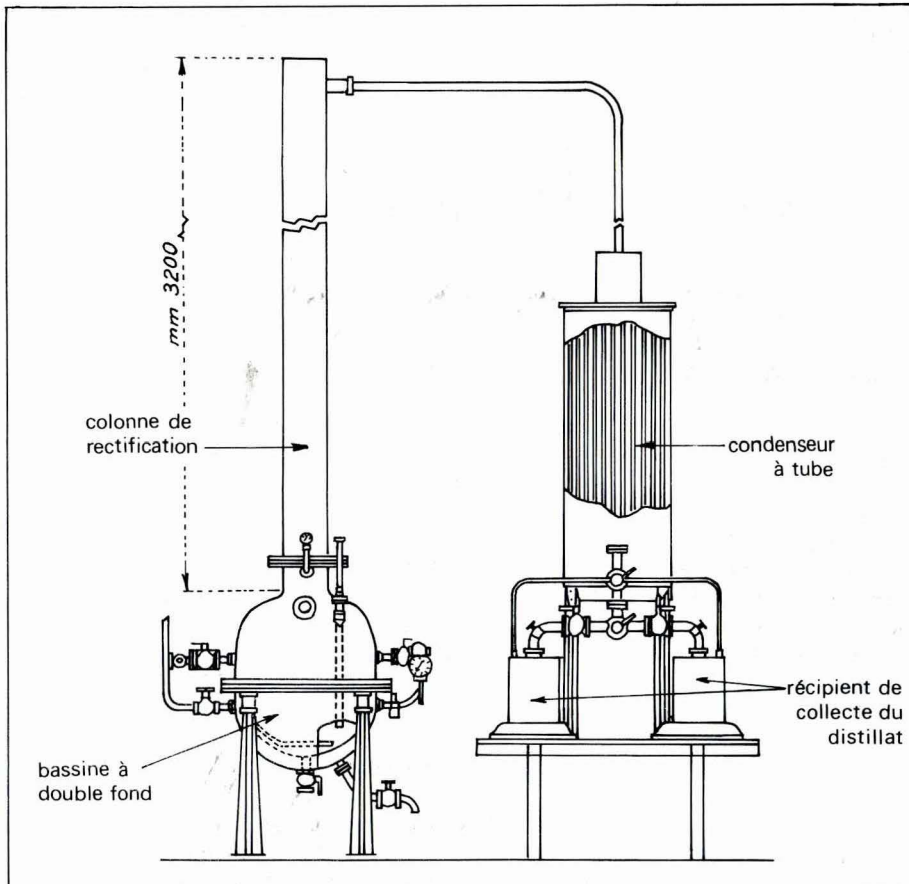


Figure 15 - Déterpénération continue. Diagramme de principe.
 1 - bac d'alimentation. (D 11).
 2 - préchauffeur.
 3 - colonne de concentration.
 4 - recette et refroidisseur de concentré.
 5 - colonne de rectification
 6 - système de condensation et de reflux.
 7 - réfrigérant des terpènes.
 8 - recette des terpènes.



9 - piège frigorifique.
 10 - générateur-régulateur de fluide thermique.
 11 - générateur-circulateur d'eau glycolée.
 12 - pompe à vide.

Figure 16 - Appareil de déterpénération des huiles essentielles Santoro - Messina.

mandarine, était nettement amélioré par l'addition de β pinène et de γ terpinène en proportion identique à celle que l'on trouve dans l'huile essentielle de mandarine.

Peu odorants, les hydrocarbures terpéniques présentent d'autres inconvénients car partiellement insaturés.

Chimiquement instables, ils sont sujets à des regroupements structuraux en présence d'air, de lumière, d'eau. Ces réactions sont accélérées par la chaleur et par les faibles pH. C'est ainsi que les réactions d'hydratation-déshydratation en milieu acide - boissons aromatisées à l'orange, au citron ... - conduisent le limonène à l' α terpinéol (H 6).

Les réactions d'oxydation transforment le limonène en un artefact : la d. carvone, le valencène en nootkatone, le γ terpinène et le néral en p. cymène.

Ces artefacts, p. cymène, nootkatone, γ terpinéol, sont indésirables car ils donnent une odeur dégradée à la préparation alors que l'on cherche à apporter un arôme qui donne une impression de fraîcheur.

Enfin, les hydrocarbures terpéniques sont insolubles dans l'eau. C'est un inconvénient majeur pour les boissons qui se veulent limpides. Ils sont également insolubles dans les solvants polaires comme l'alcool ce qui les rend indésirables dans les parfums.

Pour ces raisons, il convient, dans de nombreux cas, d'utiliser des huiles essentielles débarrassées autant que possible des hydrocarbures terpéniques.

Différents procédés permettent d'y parvenir : la rectification, les lavages à l'alcool, la chromatographie solide-liquide, la séparation liquide-liquide, la chromatographie gazeuse préparative.

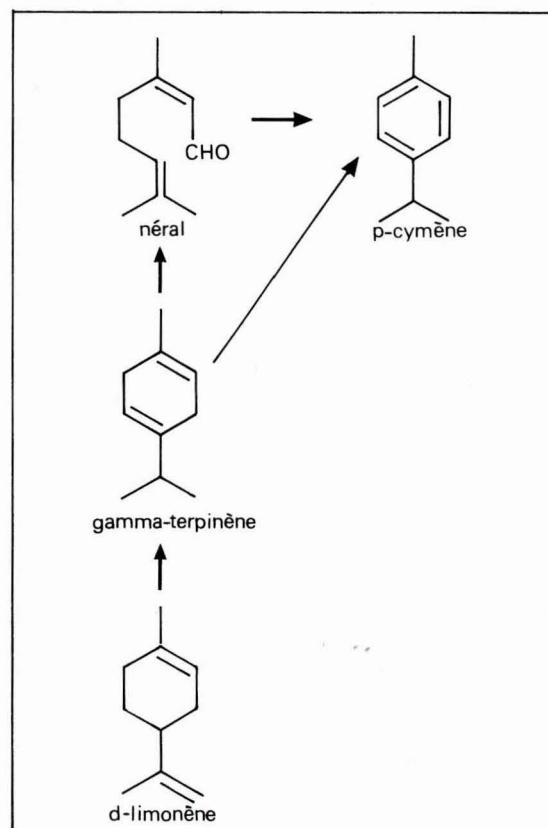
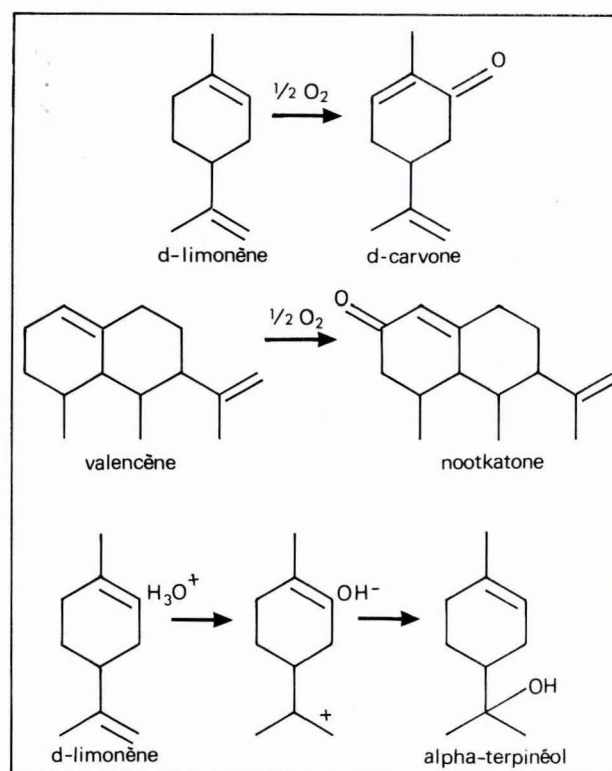
● La rectification.

La rectification est une purification de l'huile essentielle par distillation fractionnée (D 14).

On se base sur le fait que les hydrocarbures terpéniques ont un point d'ébullition plus faible que les composés oxygénés : 160-180°C contre 210-250°C. Les sesquiterpènes bouillent à des températures plus élevées, de l'ordre de 290-300°C.

Cependant, ces composés se dégradent aux températures élevées. Il convient donc de travailler sous vide.

On obtiendra, par exemple, une huile essentielle d'orange déterpénée dix fois, c'est-à-dire concentrée dix fois, en opérant à 57-62°C sous 10 mm de mercure (voir tableau 4). Le concentré restant dans le ballon de distillation est composé d'un reste de terpènes, de composés oxygénés, de sesquiterpènes et sesquiterpénoïdes, de colorants, carotène, chlorophylle, xanthophylle, de tocophérols, de cires (1).



● Lavage à l'alcool.

Pour obtenir un produit beaucoup plus pur, on procédera à un lavage à l'alcool dilué, soit sur une essence brute, soit sur une essence concentrée par rectification (D 13).

(1) - L'industrie française propose des unités de déterpénation continue. MARTEL - Mougins (D 11).

TABLEAU 4 - Huile essentielle d'orange déterpénée (D 13).

	HE orange	HE orange concentrée 10 fois distillat.	HE orange extraite à l'alcool à 60° *	HE orange extraite à l'alcool à 70° *
α pinène	0,46	0,16	0,23	-
Sabinène	0,27	0,12	0,14	0,04
Myrcène/octanal	2,04	0,97	6,10	11,40
β phellandrène	0,04	0,03	-	-
Limonène	96,08	81,09	60,91	2,74
Octanal	0,03	0,02	1,35	3,24
Nonanal	0,06	0,07	0,99	2,29
Linalol	0,23	0,62	5,88	18,45
Citronellal	0,05	0,11	0,97	2,63
α terpinéol	0,02	0,18	2,17	3,70
Décanal	0,24	1,04	7,95	24,10
Ac. d'octyle	-	0,05	0,27	0,47
Néral	0,08	0,41	2,32	4,61
Géranial	0,12	0,68	2,32	4,97
Péridaldehyde	-	0,05	0,49	0,76
Undecanal	-	0,10	0,83	0,89
Dodecanal	0,05	0,41	0,95	4,61
β caryophyllène	0,03	0,22	-	-
β copaène	0,02	0,19	-	-
β farnesène	0,02	0,19	0,08	0,13
Valencène	0,05	1,01	0,10	0,19
α sinensal	0,04	1,32	0,48	2,09
β sinensal	0,02	0,16	0,25	1,02
Nootkatone	0,02	0,16	0,51	1,08

* - 1 vol. HE, 7 vol. alcool

On lave en plusieurs fois l'huile essentielle avec 3 à 15 volumes d'alcool éthylique à 60°C ou à 70°C, en opérant à basse température (2°C) pour insolubiliser les cires, et sous atmosphère inerte. La phase terpénique surnage et, par décantation, on recueille la phase alcoolique que l'on filtre.

L'alcool est alors distillé sous vide et il reste dans le ballon l'huile essentielle déterpénée avec un reste d'alcool et d'eau. On ajoute du chlorure de sodium pour séparer la phase aqueuse et on finit de sécher l'huile essentielle avec du sulfate de soude.

On a, de cette façon, éliminé en partie des terpènes, et des sesquiterpènes, mais aussi les colorants, les cires, les tocophérols.

Une variante du lavage à l'alcool est la codistillation avec l'éthanol, très utilisée par les fabricants d'apéritifs et de liqueurs.

● La chromatographie liquide-solide.

Une colonne de chromatographie préparative (\varnothing : 10 cm) est chargée d'un support absorbant alumine, acide silicique, imbibé d'un solvant apolaire, l'hexane par exemple, ou le pentane, à basse température. On ajoute l'huile essentielle qui est absorbée et l'on élue avec le solvant apolaire qui entraîne sélectivement les hydrocarbures terpéniques. Les composés oxygénés (et les colorants) qui restent dans la colonne sont élués par un solvant polaire (acétate d'éthyle, méthanol) que l'on sépare ensuite par distillation sous vide.

● Séparation liquide-liquide.

Ce procédé a été breveté par la firme NAARDEN sous le nom de naardénisation.

On dispose d'une colonne verticale dans laquelle se trouve un axe supportant une série de disques ralentissant le flux liquide et favorisant le mélange.

Un solvant lourd, polaire, le méthanol par exemple, est injecté en haut de la colonne, et un solvant plus léger, polaire, en bas de la colonne. L'huile essentielle est introduite sur le côté de la colonne.

Par suite de la différence de densité, le pentane remonte, dissout sélectivement les hydrocarbures terpéniques et est évacué en haut de la colonne. Le méthane descend à contre courant, se charge des composés oxygénés et est récupéré en bas de la colonne.

Les solvants sont séparés de leur charge par distillation sous vide et recyclés. Le procédé est continu.

● Séparation en phase gazeuse.

Un système de chromatographie en phase gazeuse, à gros débit, a été proposé par la firme française ELF AQUITAINE, et la société de Recherches et de Techniques industrielles pour diverses séparations, dont la déterpénation (D 1).

La colonne de séparation atteint un diamètre de 400 mm pour 1,5 m de long. La température de travail est de 150°C et la quantité de produit injecté est de 30 g par sec.

pour une durée d'injection de 10 sec. Le débit du gaz vecteur est de l'ordre de 60 m³ par heure.

On opère par cycle pouvant varier de 1 à 5 mn et les différentes manoeuvres sont entièrement automatisées. Les principales difficultés rencontrées ont été :

- le remplissage de la colonne, par le support imprégné d'une phase stationnaire polaire. L'efficacité de la colonne dépend de l'homogénéité du remplissage. Une technique spécifique a permis d'obtenir une HETP (Hauteur Equi-

valente à un Plateau Théorique) inférieure à 0,2 cm ;

- le piégeage des différentes fractions. Chaque fraction est dirigée vers un condenseur individuel à l'aide de vannes appropriées. Ce système de vannes a été particulièrement étudié ;

- enfin, un système de condensation permet de récupérer les fractions avec des rendements de condensation voisins de 98 p. 100.

BIBLIOGRAPHIE

- D1 - CHAPELET LETOURNEUX (G.) et al. 1980.**
La chromatographie gazeuse préparative industrielle : une réalité.
L'actualité chimique, Jun.-Jul. 1980, p. 57-59.
- D2 - CHAPOT (H.).**
Les bigaradiers bouquetiers (première partie).
Al Awamia, Jan. 1964, 10, p. 55-95.
- D3 - CHAPOT (H.). 1964.**
Les bigaradiers bouquetiers (deuxième partie).
Al Awamia, Jul. 1964, 12, p. 17-49.
- D4 - F.M.C. San José, Californie.**
Schéma de fonctionnement de l'extracteur FMC.
Doc. d'information.
- D5 - FRATELLI INDELICATO.**
Documents d'information (Giarre, Catania). Polycitrus, Sfumatrice tipo MK/2.
- D6 - GUENTHER (E.). 1949.**
The essentials oils.
vol. III - Oil of Petitgrain Paraguay., 1949, p. 213-223.
- D7 - GUENTHER (E.). 1949.**
The essential oils.
vol. III - Oil of bergamot, 1949, p. 260-267.
- D8 - KESTERSON (J.W.) and HENDRICKSON (R.). 1955.**
Two commercial methods for the production of citrus oils.
Florida Agricultural Experiment Station Journal Series, n° 448.
- D9 - KESTERSON (J.W.), HENDRICKSON (R.) and BRADDOCK (R.J.). 1971.**
Florida citrus oils.
Agricultural Exp. Station Florida, Bull. 749, Dec. 1971.
- D10 - KESTERSON (J.W.) et al. 1979.**
Brown oil extractor.
Perfumer and Flavorist, Aug.-Sep. 1979, vol. 4, p. 9-10.
- D11 - MARTEL (J.P.). Mougins - France.**
Continuous deterpenation unit. Flow diagram.
Document d'information.
- D12 - MEYER-WARNOD (B.). 1984.**
Natural essential oils.
Perfumer and Flavorist, Apr.-May 1984, vol. 9, p. 93-104.
- D13 - OWUSU-YAW, MATTHEWS (R.F.) and WEST (P.F.). 1986.**
Alcohol deterpenation of orange oil.
J. of Food Science, 51 (5), 1180-1182.
- D14 - SANTORO (Messina).**
Déterpénation par distillation fractionnée.
Document d'information.
- D15 - SPECIALE (F.). (Giarre, Catania).**
Pelatrice DS 40.
Document d'information.

E - COMPOSITION

Les huiles essentielles d'agrumes possèdent en commun un grand nombre de composants et elles se distinguent suivant les espèces, surtout par des variations d'ordre quantitatif. Cependant, quelques rares composants spécifiques ont été déterminés.

Les essences obtenues par distillation ne renferment pratiquement que des composés volatils. Celles qui sont obtenues par des procédés mécaniques contiennent, en plus, des composés non volatils dont la présence n'est pas neutre.

Grâce à la chimie instrumentale : chromatographie en phase gazeuse, chromatographie liquide haute performance, spectrographie UV, IR, de masse, l'inventaire des composants est, pour ainsi dire, complet. Il reste sans doute à déterminer des composants à l'état de traces qui peuvent cependant jouer un rôle olfactif non négligeable.

Il conviendra de se rappeler que de nombreux constituants analysés dans l'huile essentielle extraite n'existent pas dans les mêmes proportions à l'intérieur des glandes à essence. Les conditions d'extraction et de stockage soumettent ces constituants à des réactions d'hydrolyse, d'oxydation et à des réarrangements moléculaires.

Afin de mettre en évidence les différences entre les espèces, nous avons groupé la présentation des compositions par familles chimiques pour les composants et par organes végétaux pour les huiles essentielles.

HUILES ESSENTIELLES DE ZESTE

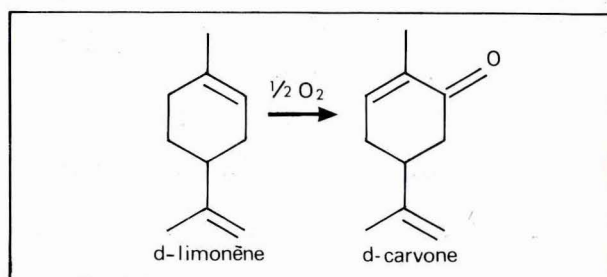
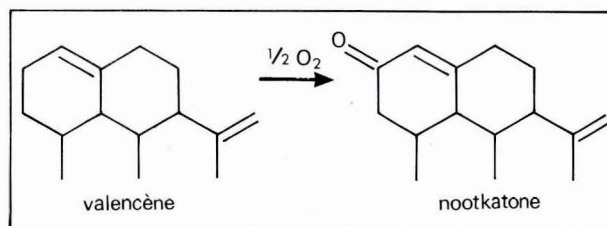
Orange douce.

On note, sinon l'absence, tout au moins la présence, en quantités très faibles, de deux hydrocarbures généralement distribués dans les autres espèces : le β pinène et le γ terpinène.

La fraction aldéhydique revêt une importance particulière pour les aromaticiens dans le « complexe » orange douce si bien que la qualité de cette essence est quantifiée par sa teneur en composés carbonylés exprimée en décanal. La richesse en carbonylés est l'apanage de certaines variétés comme la Valencia late, ou de certaines origines géographiques comme la Guinée du Fouta Djallon (E17) où la teneur en carbonylés dépasse les 2 p. 100. Alors que la « Valencia late » contient surtout du décanal -48 p. 100 des carbonylés-, la « Guinée » contient principalement de l'octanal -43 p. 100 des carbonylés.

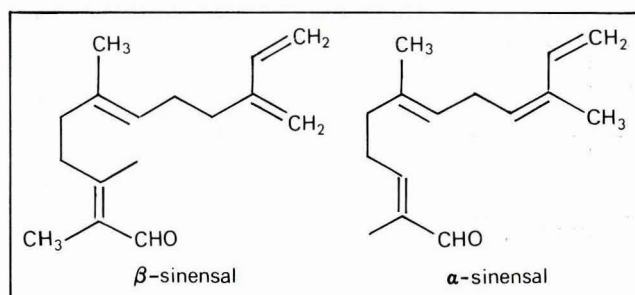
Un sesquiterpène, le valencène, a été identifié dans l'huile essentielle d'orange douce à la dose de 0,1 à 0,2 p. 100 (E 3). Il est également présent dans le jus du fruit. Il ne semble pas ajouter à l'arôme typique de l'huile essentielle, mais il paraît spécifique de l'orange douce. Par oxydation, le valencène donne naissance à une cétone, la Nootkatone.

La Nootkatone, à odeur typique de pomélo, se trouve dans l'huile essentielle de ce fruit à la dose de 0,6 p. 100. C'est un constituant important de l'arôme. Mais dans l'huile essentielle d'orange, artefact d'oxydation comme la



carvone, sa présence n'est pas bénéfique pour l'arôme «orange douce».

Deux aldéhydes sesquiterpéniques se trouvent aussi dans l'huile essentielle d'orange douce. Ce sont l' α et le β sinensal, spécifiques de l'orange douce, mais aussi de la mandarine et sans doute aussi de la clémentine. Ils participent, de façon significative, à l'arôme «orange».



Huile essentielle d'orange amère - bigarade.

L'huile essentielle d'orange amère se distingue, dans sa fraction volatile, par des quantités appréciables de linalol et surtout d'acétate de linalyle. Elle garde, par ailleurs, une quantité globale d'hydrocarbures terpéniques du même ordre que ce que l'on trouve dans l'huile essentielle d'orange douce. La moindre quantité de limonène, qui reste très prédominant, est compensée par le β pinène.

Dans sa fraction non volatile, l'huile essentielle de bigarade renferme diverses coumarines et psoralènes. Nous citons (E32-35) :

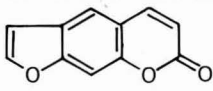
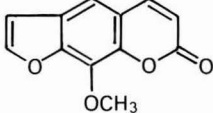
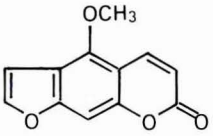
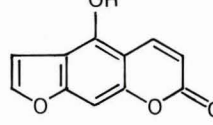
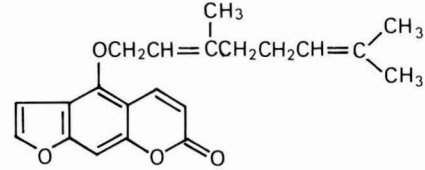
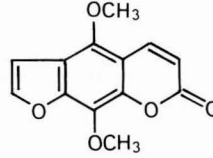
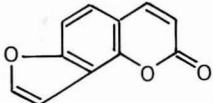
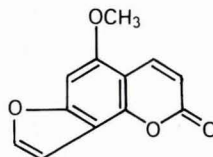
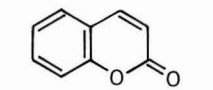
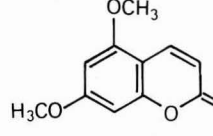
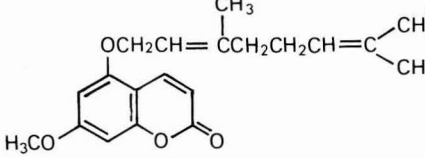
l'osthol	7 méthoxy	8 isopentenoxy coumarine
l'aurapténol	7 méthoxy	8 (2 hydroxy-3-méthyl-3 butenyl) coumarine
le bergaptol	5 hydroxy	psoralène
le bergaptène	5 méthoxy	psoralène
		0,069-0,073 p.100 (SHU, 1974)

TABLEAU 5 - Principaux constituants des huiles essentielles d'agrumes. (E7)

	Formule brute	Formule développée	PM	Eb °C	F °C	D ₄ ^{20°}	IR D _{20°}	PE °C	Solubilité	Aspect	Odeur
Hydrocarbures											
<i>Terpènes aliphatiques</i>											
Myrcène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	167,66	-	0,791	1,4650		Insoluble dans eau soluble dans alcool	liquide mobile incolore à jaune pâle	légère - hespéridée
<i>Terpènes monocycliques</i>											
γ Terpinène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	183	-	0,849	1,4705		Partiq. insol. dans eau sol. dans alcool	liquide huileux incolore	herbacée
d. Limonène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	177	-96,9	0,8403	1,4750		Insoluble dans eau soluble dans alcool	liquide mobile incolore	sucrée - hespéridée
<i>Terpènes bicycliques</i>											
α pinène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	157	-50	0,869	1,4658		pratiq. insol. dans eau soluble dans alcool insoluble dans alcool dilué	liquide mobile incolore	résineuse chaude
β pinène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	164,6	-	0,870	1,4872		insoluble dans eau soluble dans alcool	liquide mobile incolore	résine de pin
Sabinène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	163,5	-	0,842	1,465		insoluble dans eau soluble dans alcool	liquide mobile incolore	boisée herbacée
Camphène	C ₁₀ H ₁₆		136,24	160,2	-51	0,846	1,460		insoluble dans eau soluble dans alcool	incolore granulé cristallins	camphrée
<i>Sesquiterpènes</i>											
β Caryophyllène	C ₁₅ H ₂₄		204,36	256	-	0,9075	1,4995		insoluble dans eau soluble dans alcool	incolore - huileux	
β Bisabolène	C ₁₅ H ₂₄		204,36	262	-	0,8717 ^{21°} / _{4°}	1,4901		insoluble dans eau soluble dans alcool	incolore - huileux légèrement visqueux	sucrée - épiciée
<i>Aldéhydes</i>											
<i>Aldéhydes aliphatiques</i>											
Ald. heptylique	C ₇ H ₁₄ O	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	114,19	153	-45	0,809 ^{30°} / _{4°}	1,412	38	insoluble dans eau soluble dans alcool (1,4 vol. ds alc. à 80°)	liquide incolore	lourde - fruitée
Ald. octylique	C ₈ H ₁₆ O	CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	128,22	170	-	0,8211	1,421	54	lgt soluble dans eau soluble dans alcool	liquide incolore	lourde grasse
Ald. nonylique	C ₉ H ₁₈ O	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO	142,00	185	-	0,8277 ^{15°} / _{4°}	1,4276	71	pratiq. insol. dans eau soluble dans alcool	liquide huileux incolore	grasse citronnée
Ald. décyclique	C ₁₀ H ₂₀ O	CH ₃ (CH ₂) ₈ CHO	156,27	208,9	-5	0,8502	1,4287	84	très lgt sol. ds eau soluble dans alcool	liquide lgt huileux incolore	fraîche, orange rosée
Ald. dodécyclique	C ₁₂ H ₂₄ O	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CHO	184,32	227	44,5	0,8319	1,4370	120	insoluble dans eau soluble dans alcool	solide à température ambiante	iris - suif

	Formule brute	Formule développée	PM	Eb °C	F °C	D _{20°} ⁴	IR D _{20°}	PE °C	Solubilité	Aspect	Odeur
<i>Aldéhydes terpéniques</i>											
Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O		154,25	206	-	0,8633 ^{17,5°} / _{4°}	1,4467	77	très lgt soluble dans eau soluble dans alcool	liquide mobile incolore	citronnelle - rose
Citral	C ₁₀ H ₁₆ O		152,24	228	-	0,893 ^{15°} / _{15°}	1,4890	92	insoluble dans eau soluble dans alcool	liquide incolore	citron
<i>Alcools et esters</i>											
<i>Alcools et esters terpéniques aliphatiques</i>											
Géraniol	C ₁₀ H ₁₈ O		154,25	230	-15	0,8830 ^{15°} / _{4°}	1,4766	103	lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,2 vol. ds alc. à 70°)	liquide huileux incolore	rosée
Acétate de géranyle	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	CH ₃ CO.O.C ₁₀ H ₁₇	196,29	245	-	0,9163 ^{15°} / _{4°}	1,4624	109	très lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,8 vol. ds alc. à 70°)	liquide incolore	lavande - rosée
Linolol	C ₁₀ H ₁₈ O		154,25	198	-	0,8643	1,4620	79	très lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,8 vol. ds alc. à 70°)	liquide incolore	rappelle le muguet
Acétate de linalyle	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	CH ₃ CO.O.C ₁₀ H ₁₇	196,29	220	-	0,9049	1,4500	91	très lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,5 vol. ds alc. à 70°)	liquide incolore	bergamote - lavande
Nérol	C ₁₀ H ₁₈ O		154,28	227	-15	0,8813 ^{15°} / _{4°}	1,47539		Très lgt soluble dans eau soluble dans alcool	liquide huileux incolore	rosée
Acétate de néryle	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	CH ₃ .CO.O.C ₁₀ H ₁₇	196,29	134 (25 mm)		0,916 ^{15°} / _{4°}	1,4510/ 1,4540		très lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,5/1,6 vol. dans alcool à 70° C)	liquide huileux incolore	faible -bergamote - rosée
<i>Alcools terpéniques cycliques</i>											
α Terpinéol	C ₁₀ H ₁₈ O		154,25	219	38,4	0,9189 ^{19,5°} / _{4°}	1,4832 ^D / _{18°}	91	très lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,2 vol. ds alc. à 70°)	liquide incolore légèrement visqueux	lilas
<i>Esters nitrés</i>											
Anthranilate de méthyle	C ₈ H ₉ O ₂ N		151,16	237	24-25	1,168	1,5843	100	lgt soluble dans eau soluble dans alcool (1,5 vol. ds alc. à 60°)	liquide incolore à jaune paille masse cristalline	fleur orange - mandarine
N Méthyl anthranilate	C ₉ H ₁₁ O ₂ N		165,19	256	18,5-19,5	1,130 ^{15°} / _{4°}	1,5796	96	peu soluble dans eau soluble dans alcool (1,3 vol. ds alc. à 80°)	liquide jaune pâle à fluorescence bleue	semblable à l'anthranilate de méthyle en plus doux

TABLEAU 6 - Structure chimique et activité photosensibilisante de quelques coumarines et furocoumarines (*).

Nom chimique	Nom commun	Structure	Activité photosensibilisante
Psoralène	Psoralène		100
8 Méthoxypsoralène	Xantotoxine		37,5
5 Méthoxypsoralène	Bergaptène		27,5
5 Hydroxypsoralène	Bergaptol		0
Bergaptolgéranyléther	Bergamottine		0
5-8 Diméthoxypsoralène	Isopimpinelline		0
Angélicine	Angélicine		12
5 Méthoxyangélicine	Isobergaptène		10
Coumarine	Coumarine		0
5-7 Diméthoxycoumarine	Citroptène		0
7 Méthoxy-5-geranoxy coumarine	idem		0

(*) - Les activités photosensibilisantes sont citées de Musajo et Rodighiero.

Ces auteurs désignent arbitrairement par 100 la valeur d'activité du psoralène, le photosensibilisateur le plus actif connu.

La présence de ce composé photosensibilisant incite l'IFRA (International Fragrance Association) à limiter à 7 p. 100 la concentration en huile essentielle de bigarade des produits de parfumerie susceptibles d'être déposés sur l'épiderme exposé au soleil.

Huile essentielle de bergamote.

L'huile essentielle de bergamote se distingue des autres huiles essentielles de zeste d'agrumes par une quantité réduite d'hydrocarbures terpéniques. A l'état brut, elle se rapproche d'une huile essentielle déterpénée. Sa note aromatique originale provient de forts pourcentages de linalol et surtout d'acétate de linalyle, sans commune mesure avec ce que l'on trouve dans le zeste de bigarade, mais qu'il convient de rapprocher du fait que la bergamote est une sous-espèce de la bigarade.

On n'a pas rapporté la présence de composés volatils spécifiques sinon à l'état de traces.

En revanche, la bergamote contient une forte proportion de composés non volatils. Son résidu d'évaporation est compris entre 4,5 et 6,5. Elle contient les composés suivants (E 5) (tableau 6) :

bergaptol	hydroxy psoralène	
bergaptène	5 méthoxy psoralène	0,24-0,36 p. 100
bergamotène	5 géranoxy psoralène	1,1-1,9 p. 100
citroptène	5 méthoxy 7 méthoxy coumarine	0,21-0,32 p. 100
citroptène	7 méthoxy 5 géranoxy coumarine	0,04-0,06 p. 100

Dr. GIACOMO a trouvé sur un grand nombre d'échantillons de bergamotes italiennes, que la concentration en bergaptène était comprise entre 0,204 et 0,475 p. 100.

Parmi ces divers composés, seul le bergaptène (5 MOP) paraît responsable d'une action photosensibilisante. Encore faut-il préciser que cette action ne se révèle qu'en solution alcoolique et sur la surface de la peau exposée au soleil.

En conséquence, il est recommandé par l'IFRA de ne pas utiliser l'huile essentielle de bergamote à une concentration supérieure à 2 p. 100 dans les parfums et lotions, soit au plus 75 ppm de bergaptène.

On peut évidemment utiliser l'huile essentielle de bergamote privée de bergaptène, sans restriction, mais son prix est plus élevé et sa qualité quelque peu différente.

Une autre solution consiste à introduire dans les parfums et lotions des filtres solaires appropriés : PARSOL 1779, PARSOL NCX.

Huile essentielle de citron.

L'huile essentielle de citron contient autant d'hydrocarbures terpéniques que l'orange, la bigarade, la mandarine ou le pomélo mais la répartition quantitative des constituants est différente : moins de limonène (65 p. 100 contre 85 p. 100) et davantage de β pinène et de γ terpinène.

L'odeur caractéristique de l'essence est en grande partie

due à la présence de citral. cis-citral = néral ; trans-citral = géranial. On notera aussi la présence d'acétates de néryle et de géranyle.

L'huile essentielle de citron d'Italie est considérée comme la meilleure du monde. De ce fait, elle a été l'objet d'études particulières. La somme des terpènes est constante tout au long de l'année mais la teneur en limonène est minimale en été au profit du β pinène et du sabinène. L'huile d'été est aussi moins riche en citral. Ces variations seraient dues à la présence, en été, de citrons dits «verdelli» (E 8).

Aux Etats-Unis, Californie et Arizona, on a observé des variations de composition entre zone côtière et zone désertique. En zone côtière, le β pinène et le sabinène sont en proportion plus élevée et le d. limonène en proportion plus faible qu'en zone désertique (E 50).

Dans la fraction non volatile de l'huile essentielle, on trouve, comme dans la bergamote, des coumarines et des psoralènes (E 32) : bergaptol, citroptène, 7 méthoxy-5-géranoxy-coumarine, bergamottine ; la présence éventuelle du bergaptène est sujette à discussion. Il semble qu'elle varie de façon importante selon l'origine géographique de l'essence.

Huile essentielle de lime.

On distinguera l'huile essentielle extraite à froid et l'huile essentielle distillée qui sont fort différentes d'arôme et de composition.

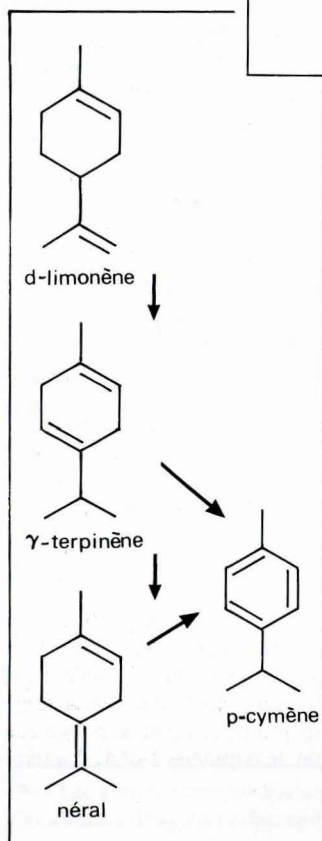
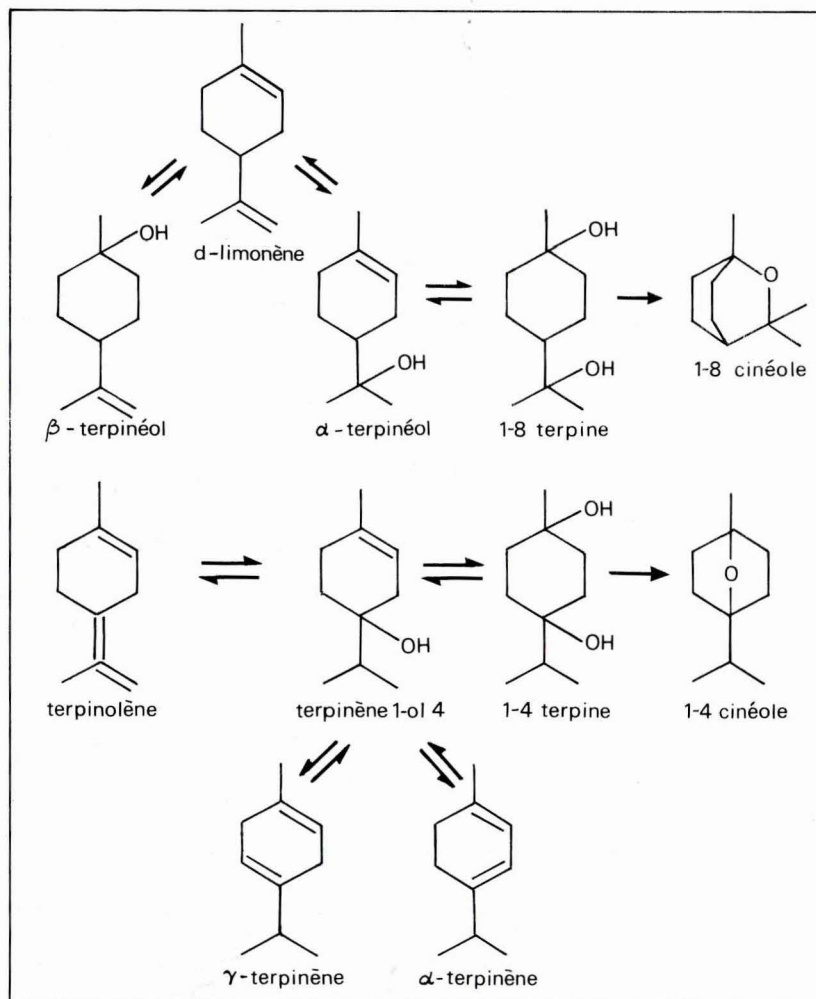
Dans la première catégorie, il nous faut distinguer deux types de produits : l'huile essentielle extraite par centrifugation d'une émulsion huile essentielle-jus de lime (le fruit entier a été broyé) : c'est le type A ; l'huile essentielle extraite par centrifugation d'une émulsion huile essentielle-eau (le fruit a été râpé sous aspersion d'eau) : c'est le type B (E 12).

La mise en contact de l'huile essentielle avec le jus très acide (pH 3,1) provoque des modifications chimiques déjà notables dans le type A, par rapport au type B qui n'a pas subi de contact avec le jus, mais qui deviennent très importantes dans l'huile essentielle de lime distillée qui subit ce contact plusieurs heures à la température d'ébullition dans l'alambic.

Les composants les plus labiles : sabinène, β pinène, citronellal, néral et géranial, présentent un début de dégradation dans le type A qui va jusqu'à la disparition presque totale dans l'huile essentielle distillée. Le principal constituant, le d. limonène subit aussi un début de dégradation durant la distillation.

En conséquence, divers constituants, présents à dose très faible dans le type B, apparaissent plus importants dans le type A et se trouvent dans l'essence distillée à une concentration telle que ce produit exhale une odeur terpénique caractéristique. Ce sont principalement le p. cymène, le 1-4 cinéole et le 1-8 cinéole, le terpinène 1-ol 4, l' α terpinéol.

Dégradation du d. limonène en milieu acide au cours de la distillation (SLATER et WATKINS) (E 49).



Autre schéma de dégradation.

Huile essentielle de lime Tahiti.

Cette lime, à gros fruit, est sujette simplement à l'extraction de type B. Elle donne une huile essentielle moins riche en β pinène que la lime mexicaine mais elle est plus riche en γ terpinène (E 13).

Elle contient à peu près la même quantité de citral (néral + géranial) tout en étant moins riche en aldéhydes gras : octanal, décane, dodécane.

La fraction non volatile des huiles essentielles de lime extraites à froid est très importante.

Le résidu d'évaporation, d'après l'AFNOR, est compris entre 10,0 et 14,5 p. 100 pour le type A et entre 13,0 et 19,0 p. 100 pour le type B.

D'après McHALE, (E 32), on trouve dans ce résidu fixe des coumarines et psoralènes nombreux. Résidu fixe total : 9,4 p. 100 :

bergamotène	1,75 p. 100 du résidu fixe
5 géranoxy 7 méthoxy coumarine	3,20
5 géranoxy 8 méthoxy psoralène	0,21

5 isopentenoxy 7 méthoxy coumarine	0,07 p. 100 de résidu fixe
5 isopentenoxy 8 méthoxy psoralène	0,06
8 géranoxy psoralène	0,14
citroptène	2,22
bergaptène	0,07
isopinelline	1,30
oxypeucedanine	0,30

Le bergaptène se trouve en quantité modérée et la phototoxicité de l'huile essentielle est très inférieure à celle de la bergamote. Cependant, des essences d'autres origines peuvent présenter des concentrations plus fortes.

Huile essentielle de pomélo.

La composition d'une huile essentielle de pomélo ne diffère vraiment de la composition d'une essence d'orange douce que par la présence significative de nootkatone, cette cétone sesquiterpénique qui donne son odeur typique à l'essence de pomélo. On peut donc rappeler ici que, d'après les études taxonomiques de SCORA *et al.*, 1982 (E 47), le pomélo serait un hybride stabilisé provenant du shaddock (*C. grandis* L.) et de l'orange douce (*C. sinensis* L. OSB.). Le valencène, terpène caractéristique de l'huile essentielle d'orange douce, et précurseur de la nootkatone qui en dérive par oxydation, n'a été rapporté qu'à l'état de trace dans l'huile essentielle de pomélo.

Dans sa fraction non volatile, l'huile essentielle de pomélo renferme de nombreuses coumarines et psoralènes (E 32):

7 géranoxy coumarine
7 dihydroxy géranoxy coumarine
7 méthoxy 8 isopentenoxy coumarine (osthol)
5 hydroxy psoralène-bergaptol
5 méthoxy 8 dihydroxy-isopentenoxy psoralène-byakangelicine
5 méthoxy psoralène-bergaptène
5 géranoxy psoralène-bergamottine

Huile essentielle de cédrat.

L'huile essentielle de cédrat, de couleur jaune pâle à légèrement verdâtre, exhale un parfum caractéristique rappelant celui de l'huile essentielle de citron mais en plus fin et plus «chaud», parfum particulièrement apprécié pour sa note de tête.

La composition de cette essence est très semblable à celle du citron. On notera l'absence de sabinène et une teneur en β pinène plus faible : 2,2 p. 100 contre 12,4 p. 100. En revanche, la proportion de γ terpinène est très élevée. Les proportions de néral et de géranial sont du même ordre (E 22).

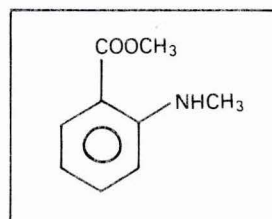
Huile essentielle de mandarine.

Les données analytiques que l'on trouve dans la littérature sont variables car sous le nom de mandarine se trouvent des quantités d'hybrides. C'est ainsi qu'aux Etats-Unis,

la tangerine est souvent confondue avec la mandarine. Nous parlerons ici de la mandarine dite commune.

La fraction hydrocarbure montre des différences significatives avec celle de l'orange douce. Ainsi, la proportion de d. limonène est plus faible (68 p. 100) au profit de l' α pinène, du β pinène et surtout du γ terpinène. La teneur en aldéhydes est globalement plus faible. La mandarine contient des traces d' α sinensal et de valencène.

L'huile essentielle de mandarine se différencie des autres huiles essentielles de zeste d'agrumes par la présence d'un ester nitré (le N méthylanthranilate de méthyle (tableau 5).



On trouve aussi, dans cette huile essentielle, un phénol : le thymol, qui rappelle l'odeur du thym quand il est isolé et qui participe à l'originalité de l'odeur de mandarine.

Un judicieux mélange de thymol et de N méthylanthranilate de méthyle rappelle l'odeur de mandarine. Une addition de β pinène, hydrocarbure pourtant peu odorant, renforce cette sensation (E 52).

Huile essentielle de clémentine.

La clémentine se range dans l'espèce des mandarines. Son arôme est cependant assez différent. Elle ne contient que des traces de N méthylanthranilate de méthyle. La présence d' α et β sinensal a été signalée, qui la rapproche de l'orange douce (E 4 - 43).

Les huiles essentielles de mandarine, et surtout de clémentine, sont très fragiles et ne se conservent que peu de temps même avec les précautions d'usage.

Huiles essentielles de petitgrain.

Les huiles essentielles de feuilles sont moins bien connues que les huiles essentielles de zeste, à l'exception du petitgrain bigarade. On y retrouve les mêmes constituants que dans le zeste des fruits dans des proportions très différentes.

Parmi les hydrocarbures terpéniques, on ne retrouve plus la prédominance du d. limonène. Ce constituant n'existe qu'en faibles proportions : 5,6 p. 100 dans la clémentine, 1,0 p. 100 dans la bigarade, 0,5 p. 100 dans le combava. La somme des hydrocarbures est également inférieure, surtout dans la bigarade. A noter la quantité importante de β pinène (45 p. 100) dans le petitgrain-clémentine (15).

Inversement, les constituants oxygénés prédominent : le linalol est présent dans de fortes proportions.

TABLEAU 7 - Huiles essentielles de petitgrain.

Espèces	Mandarine	Clémentine	Bigarade	Bergamote	Citron	Combava
Composants principaux	E 29	E 6	(E 46)	E 29	E 29	E 44
Myrcène	x	4,31	1,3-5,5			x 1,44
γ Terpinène	x	7,0		x	x	x 1,08
Limonène	x	5,60	0,7-1,1	x	x	x 0,48
α Pinène	x	2,6				x 0,37
β Pinène	x	45,0	0,7-1,7	x	x	x 1,52
Sabinène			traces		x	x 4,81
Camphène						
β Caryophyllène						
β Bisabolène						
Octanal						
Nonanal						
Décanal		0,2		x		
Dodécanal						
Citronellal	x	1,75	traces			x 58,5
Néral		traces	0,1-1,5	x	x	
Géranial		0,15	2,0-3,5	x	x	
Géraniol	x				x	
Ac. de Géranyle		0,30		x	x	
Linalol		15,6	19,9-26,9	x	x	x 4,67
Ac. de Linalyle			46,3-55,0	x	x	
Nérol		traces		x	x	
Ac. de Néryle		0,40	2,1-2,6	x	x	
α terpinéol	x		4,6-7,6	x	x	
N. Méthyl anthranilate de méthyle	x	0,22-0,73				
Particuliers :	p. cymène	p. cymène 0,66 terp. 1-o14 2,1	terpinolène p. cymène 1,0-2,1 terp. 1-o14	p. cymène	ocimène p. cymène terp.1-o14 Citronello	Terp.4-o 0,81

TABLEAU 8 - Composition de l'huile essentielle de fleur de bigarade (E 46)

Composants	HE de Néroli	Absolue d'eau de fleur d'oranger	Absolue de fleur d'oranger
α pinène	0,7 - 1,9	-	-
β pinène	11 - 23	0,0 - 1,1	0,0 - 2,7
Sabinène	1,0 - 3,3	-	-
Myrcène	1,1 - 2,2	-	0,0 - 0,5
Limonène	9 - 17	0,0 - 2,2	0,0 - 3,6
Cis - β ocimène	0,5 - 1,0	-	-
Trans - β ocimène	3,2 - 8,2	-	0,0 - 2,2
Trans linalol oxyde	-	1,0 - 3,7	-
Cis linalol oxyde	-	0,6 - 2,3	-
Linalol	31 - 41	40 - 53	34 - 48
Linalyl acétate	3,4 - 7,6	0,0 - 2,4	14 - 21
Terpinéol 4	0,3 - 1,6	0,6 - 2,0	0,0 - 0,8
β caryophyllène			
α terpinéol	2,8 - 4,9	13 - 22	1,5 - 3,7
Néryl acétate	1,3 - 2,0	0,0 - 0,6	0,0 - 0,7
Géranyl acétate	2,5 - 4,1	0,0 - 1,1	0,0 - 1,3
Nérol	0,5 - 1,2	1,7 - 2,7	0,0 - 1,1
Géraniol	1,2 - 2,9	9,8 - 7,6	0,0 - 2,0
Phényl éthyl alcool	-	0,9 - 3,9	0,0 - 2,1
Benzyl cyanide	-	0,8 - 5,0	0,0 - 1,1
Nérolidol	1,4 - 5,6	0,0 - 1,6	4,9 - 8,9
Méthyl anthranilate	0,0 - 0,5	2,0 - 11,4	1,0 - 4,3
-	-	0,0 - 1,2	0,3 - 3,4
Farnesol	0,9 - 2,8	0,0 - 1,9	3,6 - 15,4
Indole	-	0,0 - 3,2	2,6 - 9,9

TABLEAU 9 - Composition des huiles essentielles de zeste d'agrumes extraites à froid ou distillée (Lime mexicaine). *

Espèces	Orange douce	Pomélo	Mandarine	Clémentine	Bigarade	Bergamote Italie	Cédrat	Citron Italie	Lime mexicaine A B	Lime Tahiti	Lime mexicaine distillée
α tuyène	traces	0,2 - 0,6	0,8 - 0,9	0,3 - 2,0	0,4 - 0,9	1,0 - 2,3	0,02	0,4 - 0,5	0,35 0,37	0,53	0,02
α pinène	0,1 - 0,6	0,6 - 2	0,6 - 2	0,3 - 2,0	0,1 - 0,27	1,0 - 2,3	2,8	1,8 - 2,1	2,23 2,16	2,01	1,19
Camphène	traces	0,2	0,4	0,3 - 2,0	0,1 - 0,27	0,1 - 0,27	0,05	0,05 - 0,07	0,1 0,09	0,06	0,50
β pinène	0,02	0,7	1,0 - 1,5	1,2 - 2,04	0,9 - 5,5	5,2 - 11,8	2,2	11,5 - 16,7	19,9 19,5	12,20	2,23
Sabinène	0,1 - 0,6	0,7	0,9 - 1,5	1,2 - 2,04	5,77	1,26	1,5	1,98 - 2,55	3,04 3,2	2,07	1,28
Myrcène	1 - 2	1,4 - 2,1	1,2 - 2,9	1,2 - 7,6	0,6 - 1,3	0,6 - 1,3	0,04	1,4 - 1,5	1,17 1,22	1,34	1,28
Δ^3 carène	traces	traces	traces	83-85	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2	54,9	60,9 - 66,2	0,017 0,017	traces	4,88
Limonène	86-95	86-95	68-95	83-85	74-86	19,4 - 34,8	54,9	60,9 - 66,2	50,0 47,9	52,9	+ 1-8 cinéole
p. cymène	0,2	0,4	0,2 - 1,6	- 2,0		7,6	1,9		7,1 8,2	14,4	1,79
γ terpinène	traces	0,5 - 0,8	2,2 - 9,1			0,3 - 0,8	26,6	9,0 - 10,0	0,45 0,45	0,62	10,9
Terpinolène	traces	0,3	0,2 - 0,8			0,04 - 0,15	0,5	0,3 - 0,4	0,93 1,16	0,57	7,7
β caryophyllène			0,02 - 0,09				0,6	0,20 - 0,26			0,61
α humulène	0,1 - 0,2							0,01 - 0,02			
Valencène											
Longifolène	0,06										
α bergamotène											
β bisabolène											
Δ cadinène	0,1	0,1	0,2								
Octanal	0,2 - 0,8	0,3 - 0,7	0,04	0,07	1,4 - 2,2	0,07 - 0,18	0,06	0,1 - 0,15	1,27 1,20	1,14	0,83
Nonanal	0,06 - 0,2	0,04			0,3 - 0,4		0,02	0,10 - 0,15	2,10 1,97	1,75	1,41
Citronellal	0,1	0,1	0,1	0,05	0,3 - 0,4	0,16 - 0,04	0,06	0,08 - 0,11			
Décanal	0,2 - 0,6	0,3 - 0,6	0,2 - 0,6	0,15		0,42 - 0,69		0,03 - 0,07	0,20 0,24	0,09	
Aldéhyde périllique	0,02	0,2	0,02 - 0,1								
Citronellal	0,05 - 0,1	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2								
Undécanal	0,01 - 0,2	0,1 - 0,2	0,02 - 0,1								
Dodécanal	0,08 - 0,09	0,1 - 0,2	0,02 - 0,1								
Néral	0,02 - 0,07	0,03	0,06								
Géranial	0,07 - 0,15	0,1 - 0,2	0,07 - 0,3								
α Sinensal	0,03	0,2	0,2	0,07							
β Sinensal	0,06 - 0,09			0,06							
Tétradécanal	0,05 - 0,09	0,1		0,06							
Carvone	0,02 - 0,1										
Méthylheptenone											
Nootkatone	0,01	0,3 - 0,8	0,01		0,01			0,06	0,04 0,04	0,02	- 0,006
Octanol		0,8	0,09								
Nonanol			0,1								
Décanol			0,04								
Citronellol		0,01 - 0,03	0,01 - 0,03				0,08	0			

Espèces Composants	Orange douce	Pomélo	Mandarine	Clémentine	Bigarade	Bergamote Italie	Cédrat	Citron Italie	Lime Mexicaine		Lime Tahiti	Lime Mexicaine distillée
									A	B		
α terpinéol	0,1 - 0,5	0,2	0,05 - 0,9	0,2 - 0,3	0,47	0,2 - 0,5	0,47	0,2 - 0,5	0,26	0,30	0,23	6,26
Terpinène 1-ol 4	0,06 - 0,2	0,08	0,06-0,1	0,3 - 0,4	0,10	0,4 - 0,9	0,10	0,04	0,22	0,04	0,04	0,80
Linalol	0,3 - 1,0	0,3 - 0,4	0,2 - 2,1	0,5 - 1,0	1,15	7,1 - 29,1	1,15	0,1	0,15	0,16	0,17	0,05
Nérol	0,1		0,05	0,1 - 0,3				0,02 - 0,1	0,02	0,03	0,14	
Géraniol			0,01 - 0,04					0,02 - 0,03	0,03	0,07	0,05	
Formiate de :												
octyle												
décyle												
citronellyle					0,1 - 1,1							
linalyle	0,1				0,3 - 0,6							
néryle												
géranyyle												
Acétate de :												
octyle	0,1	0,1	0,02 - 0,04				0,12					
décyle		0,15	traces									
citronellyle					0,2 - 0,6							
linalyle	traces	0,2	0,06 - 0,1		0,3 - 0,9	23,7 - 35,6	0,38		0,47	0,51	1,53	0,11
néryle	traces		0,04 - 0,1		0,44 - 1,19	0,32 - 0,83	1,06	0	0,27	0,25	0,27	
géranyyle			traces									
périllyle			0,08-0,8									
Thymol			0,3 - 0,9									
N. Méthyl anthranilate												
de méthyle												
1-4 cinéole												
1-8 cinéole												
Bergaptol		traces				0,21 - 0,45		traces				
Bergaptène (5 MOP)		0,01		0,07		0,30 - 0,36		traces			0,33 - 0,39	
Citroptène						0,24 - 0,32		0,07				
7 Méthoxy												
5 géranoxy						0,04 - 0,05		0,03				1,8
coumarine												0,7 - 1,8
Bergamotène						1,5 - 1,9		0,12				

* - Données extraites de diverses publications citées.

Le petitgrain bigarade se distingue par sa teneur en acétate de linalyle (50 p. 100) en moyenne et le petitgrain combava par sa teneur en citronellal (près de 60 p. 100).

On retrouve, dans la mandarine et la clémentine, le méthylanthranilate de méthyle à l'odeur très caractéristique (E 6).

Huile essentielle de fleurs.

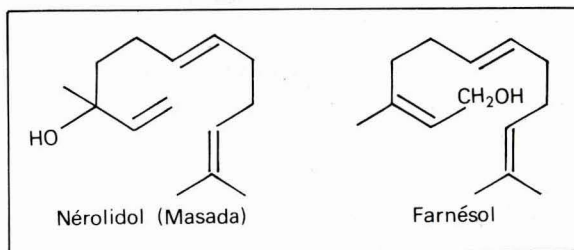
Seule, la fleur de bigarade est connue sur le marché. Elle donne naissance à plusieurs produits dont nous parlons en détail dans les techniques d'extraction : l'eau de fleur d'oranger, l'absolue d'eau de fleur d'oranger, l'huile essentielle de fleur d'oranger (Néroli bigarade) et l'absolue de fleur d'oranger.

En toute logique, le Néroli est le seul produit à contenir des hydrocarbures terpéniques en quantité notable, principalement β pinène et d. limonène. On arrive, en moyenne, à

35 p. 100 d'hydrocarbures.

Les constituants oxygénés prédominent. Le linalol est le constituant le plus abondant dans tous les extraits : 30 à 50 p. 100.

Des constituants spécifiques donnent au Néroli et aux absolues leur note aromatique particulière. Ce sont l'alcool phényl éthylique, le cyanure de benzyle (dans les absolues), le nérolidol, l'anthranilate de méthyle, le farnésol, l'indole (dans les absolues) (E 2 - 46).



BIBLIOGRAPHIE

- E 1 - ARRAS (G.) et col. 1985.
Sulla genuinità delle essenze agrumarie nota XIII. Sulla composizione di essenze di arancia dolce estratte dalla cultivar 'Valencia late' su diversi portinnesti.
Essenze Derivati Agrumari, Nov.-Dec. 1985, n° 4, 374-385.
- E 2 - BOELEN (H.M.) et SINDREU (R.J.). 1986.
Essential oils from Seville bitter orange (*C. aurantium* L. ssp. *amara* L.).
Proceedings of the 10th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavors, Washington DC, USA, Novembre 1986.
- E 3 - BOELEN (H.M.) and VALVERDE (F.). 1988.
Aroma chemicals. Analysis of Citrus Oils.
Perfumer and Flavorist, Oct.-Nov. 1988, vol. 13, p. 1-13.
- E 4 - CALVARANO (I.) et col. 1974.
L'olio essenziale di clementine.
Essenze Deriv. Agrumari, 117-123.
- E 5 - CIERI (R.U.). 1969.
Hazardous substances. Characterization of the steam nonvolatile residue of bergamot and some others essential oils.
J. of the AOAC, 52 (4), 719-728.
- E 6 - DI GIACOMO (A.) et col. 1982.
L'olio essenziale di petitgrain clementine. 1982.
Essenze Deriv. Agrumari, 139-146.
- E 7 - DI GIACOMO (G.) et DI GIACOMO (I.). 1990.
Citrus oils. Data sheets.
Essenze Deriv. Agrumari, 130-225.
- E 8 - DUGO (G.). 1986.
L'huile essentielle de citron sicilien.
Parfum, Cosmétiques, Arômes, Apr.-May 1986, n° 68, 95-105.
- E 9 - DUGO (G.) et col. 1990.
Composition de l'huile essentielle italienne de mandarine.
Parfum, Cosmétiques, Arômes, Jun.-Jul. 1990, n° 93, 77-84.
- E 10 - GUENTHER (E.).
The essential oils. III - Petitgrain, bigarade oil. p. 206-223.
- E 11 - GUENTHER (E.).
The essential oils. III - Oil of neroli bigarade, p. 228-260.
- E 12 - HARO-GUZMAN (L.) et HUET (R.). 1970.
L'huile essentielle de lime au Mexique.
Fruits, 25 (12), 887-899.
- E 13 - HARO (L.) et col. 1985.
Comparative study of the essential oils of key and persian limes.
Perfumer and Flavorist, Oct.-Nov. 1985, vol. 10, p. 67-72.
- E 14 - HUET (R.) et DUPUIS (C.). 1968.
L'huile essentielle de bergamote en Afrique et en Corse.
Fruits, 23 (6), 301-311.
- E 15 - HUET (R.). 1970.
Absorbance dans la région ultraviolette du spectre des huiles essentielles de bergamote de Côte d'Ivoire et du Mali.
Fruits, 25 (1), 5-10.
- E 16 - HUET (R.). 1970.
Essai d'introduction d'une industrie de la bergamote au Mali.
Fruits, 25 (10), 709-715.
- E 17 - HUET (R.) et MURAIL (Marie-Claude). 1972.
L'huile essentielle d'orange de type «Guinée».
Fruits, 27 (4), 297-301.
- E 18 - HUET (R.) et col. 1978.
Citrons et limes acides. Les limes à gros fruits. Production d'avenir pour les DOM-TOM.
Fruits, 33 (10), 701-713.
- E 19 - HUET (R.) et col. 1981.
Etude comparative de l'huile essentielle de bergamote provenant d'Italie, de Corse et de Côte d'Ivoire.
Fruits, 36 (6), 385-393.
- E 20 - HUET (R.). 1984.
Les agrumes à faible acidité.
Fruits, 39 (11), 689-697.
- E 22 - HUET (R.). 1986.
Le cédrat méditerranéen. Le cédrat de Corse.
Fruits, 41 (2), 113-119.
- E 21 - HUET (R.). 1987.
La production de l'huile essentielle de bergamote vers un nouvel équilibre.
Fruits, 42 (4), 243-247.
- E 23 - IGOLEN (G.). 1968.
Les huiles essentielles de Haïti.
La France et ses parfums, n° 61, 392-416.
- E 24 - KUGLER (E.) and KOVATS (E. Sz.). 1965.
Zur kenntnis des sog destillierten limetten oels.
Helv. Chim. Acta, vol. 46, p. 2705-2731.
- E 25 - LAWRENCE (B.M.). 1979.
Progress in essential oils. Grapefruit oil.
Perfumer and Flavorist, Feb.-Mar. 1979, vol. 4, p. 50-54.
- E 26 - LAWRENCE (B.M.). 1979.
Progress in essential oils. Bergamot oil.
Perfumer and Flavorist, Jun.-Jul. 1979, vol. 4, p. 50-52.
- E 27 - LAWRENCE (B.M.). 1980.
Progress in essential oils. Lime oil.
Perfumer and Flavorist, Jun.-Jul. 1980, vol. 5, p. 66.
- E 28 - LAWRENCE (B.M.). 1980.
Progress in essential oils. Mandarin oil.
Perfumer and Flavorist, Nov.-Dec. 1980, vol. 5, p. 35.

- E 29 - LAWRENCE (B.M.). 1980.
Progress in essential oils. **Petitgrain oils. Tangerin and Mandarin oils.**
Perfumer and Flavorist, Oct.-Nov. 1980, vol. 5, p. 27-32.
- E 30 - LAWRENCE (B.M.). 1982.
Progress in essential oils. **Lemon oil.**
Perfumer and Flavorist, Aug.-Sep. 1982, vol. 7, p. 41-49.
- E 31 - LAWRENCE (B.M.). 1982.
Progress in essential oils. **Bergamot oil. Bitter orange oil.**
Perfumer and Flavorist, Oct.-Nov. 1982, vol. 7, p. 47-49.
- E 32 - LAWRENCE (B.M.). 1982.
Coumarins and psoralens in citrus oils.
Perfumer and Flavorist, vol. 7, p. 57-65.
- E 33 - LAWRENCE (B.M.). 1984.
Progress in essential oils. **Grapefruit oil and juice.**
Perfumer and Flavorist, Dec. 1983-Jan. 1984, vol. 8, p. 76-79.
- E 34 - LAWRENCE (B.M.). 1984.
Progress in essential oils. **Lemon oil. Orange oil.**
Perfumer and Flavorist, Aug.-Sep. 1984, vol. 9, p. 37-41.
- E 35 - LAWRENCE (B.M.). 1986.
Progress in essential oils. **Lime oil.**
Perfumer and Flavorist, Apr.-May 1986, vol. 11, p.
- E 36 - LAWRENCE (B.M.). 1987.
Progress in essential oils. **Bergamot oil.**
Perfumer and Flavorist, Apr.-May 1987, vol. 12, p. 68-70.
- E 37 - LAWRENCE (B.M.). 1987.
Progress in essential oils. **Mandarin oil.**
Perfumer and Flavorist, Aug.-Sep. 1987, vol. 12, p. 73.
- E 38 - LAWRENCE (B.M.). 1988.
Progress in essential oils. **Bergamot oil.**
Perfumer and Flavorist, Apr.-May 1988, vol. 13, p. 67-68.
- E 39 - LAWRENCE (B.M.). 1988.
Progress in essential oils. **Grapefruit oil.**
Perfumer and Flavorist, Aug.-Sep. 1988, vol. 13, p.
- E 40 - LAWRENCE (B.M.). 1989.
Progress in essential oils. **Lemon oil.**
Perfumer and Flavorist, Jul.-Aug. 1989, vol. 14, p. 42-54.
- E 41 - LAWRENCE (B.M.) and REYNOLDS (R.J.). 1990.
Progress in essential oils. **Orange oil.**
Perfumer and Flavorist, Nov.-Dec. 1990, vol. 15, p. 45-55.
- E 42 - MASADA (Y.). 1976.
Analysis of essential oils by CC and SM.
J. Willey & sous. Neroli oil, p. 177-180.
- E 43 - MERO International. 1985.
Clémentine Corse.
Exposé présenté à la Foire de la Lavande, Digne, 1985.
- E 44 - MOREUIL (C.) et HUET (R.). 1973.
Le combava. Culture et débouchés à Madagascar.
Fruits, 28 (10), 703-707.
- E 45 - PEYRON (L.). 1987.
Voyage en Calabre - Sicile.
Parfum, Cosmétiques, Arômes, Jun.-Jul. 1987, n° 75, p. 51-58.
- E 46 - PRAGER (M.J.) and MISKIEWICZ (A.). 1981.
Gas chromatographic. Mass spectrometric analysis, identification and detection of adulteration of perfumery products from bitter orange trees.
J. Assoc. Off. Anal. Chem., 64 (1), 131-138.
- E 47 - SCORA (R.W.), KOMAMOTO (J.), SOOST (R.K.) and NAUER (E.M.). 1982.
Contribution to the origin of grapefruit (*Citrus paradisi*, Rutaceae).
System Bot., 7, 170-177.
- E 48 - SHAW (E.P.). 1979.
Review of quantitative analyses of Citrus essential oils.
J. Agric. Food Chem., 27 (2), 246-257.
- E 49 - SLATER (C.A.) and WATKINS (W.T.). 1964.
Chemical transformation of lime oil.
J. Sci., Oct. 1964, vol. 15, p. 657-664.
- E 50 - STAROSCIK (J.A.) and WILSON (A.A.). 1982.
Seasonal and regional variation in the quantitative composition of cold-pressed lemon oil from California and Arizona.
J. Agric. Food Chem., vol. 30, p. 835-837.
- E 51 - WILSON (C.W.) and SHAW (E.P.). 1978.
Quantitative composition of cold-pressed grapefruit oil.
J. Agric. Food Chem., 26 (6), 1432-1434.
- E 52 - WILSON (C.W.) and SHAW (E.P.). 1981.
Importance of thymol, Methyl N-methylantranilate and monoterpene hydrocarbons to the aroma and flavor of mandarin cold pressed oils.
J. Agr. Food Chem., vol. 29, p. 494-496.

(à suivre)

