

CHROM. 18 677

ÉTUDE SUR LA COMPOSITION AROMATIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE BERGAMOTE (*CITRUS AURANTIUM* SUBSP. *BERGAMIA* RISSO ET POITEAU ENGLER) PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE*

GIACOMO MAZZA

Istituto Sperimentale per l'Enologia, Sezione di Chimica Enologica, Via P. Micca 35, I-14100 Asti (Italie)
(Reçu le 18 novembre 1985; manuscrit modifié reçu le 21 février 1986)

SUMMARY

Gas chromatographic and mass spectrometric study of the aromatic composition of bergamot (Citrus aurantium subsp. bergamia Risso et Poiteau Engler) essential oil

The composition of fresh and aged oils of bergamot was investigated by liquid-solid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. A total of 165 volatile components were detected, including 39 hydrocarbons, 63 alcohols, 20 esters, 12 carbonyl compounds, 19 (ep)oxido-compounds. Sixty-nine components were identified for the first time in bergamot oil. The main components of the oil are limonene, linalyl acetate and linalool. Considerable differences in the aroma composition were found between fresh and aged oils. A probable oxidation scheme for linalool and linalyl acetate is proposed and the formation of (ep)oxides, diols and bifunctionals compound is also discussed.

INTRODUCTION

Le bergamotier, *Citrus aurantium* subsp. *bergamia* Risso et Poiteau Engler, appartient à la famille des rutacées.

On ne connaît pas les origines géographiques de cette plante qui serait d'origine hydride au point de vue botanique. Le bergamotier a fait son apparition en Italie à la moitié du 17^{ième} siècle environ. Les premières cultures à des fins industrielles ont été organisées en Calabre, vers 1750; dans ce but, aujourd'hui on utilise le bergamotier de la variété vulgaris ou communis greffé sur l'orange amère, qui comprend les deux clones Castagnaro et Femminello.

La plus grande partie de la production mondiale de bergamotier est concentrée en deux grandes zones de culture de la Calabre: la côte "Tyrénienne" de la Pointe

* Travail poursuivi dans le cadre de la convention avec le "Comitato per lo Studio delle Bevande Alcoliche Aromatizzate", Torino.

Pezzo au Cap d'Armi et la zone "Jonienne", bien plus étendue, du Cap d'Armi à la Pointe Stilo.

Les cultures de bergamotier se trouvent aussi en Côte d'Ivoire tandis que les tentatives de l'introduire en autres pays ont manquées à cause des conditions particulières de climat que cette plante demande.

Les fruits du bergamotier sont de dimensions plus faibles que les fruits de l'oranger. L'huile essentielle est obtenue du zeste des fruits par pression à froid avec un rendement saisonnier moyen de 0,5–0,65%; sa couleur varie du vert au jaune suivant le degré de maturation des fruits. L'huile essentielle est utilisée pour la plupart pour la préparation des parfums et pour l'aromatisation des candies, thé, tabac à pipe etc.

En ce qui concerne l'utilisation du jus de bergamote, à la saveur très caractéristique, des expériences récentes prouvent qu'il est possible d'obtenir un jus aux bonnes qualités organoleptiques¹.

Les premières recherches effectuées sur la composition de l'huile de bergamote remontent au siècle dernier². En 1979, Shaw³ et Lawrence⁴ ont publié deux revues de la littérature où les auteurs citent la plupart des travaux publiés à ce sujet. De plus, il faut signaler les récents travaux de Huet⁵, Schenk et Lamparsky⁶ et Ehret et Maupetit⁷.

Dans cette étude on a recherché la composition de la fraction volatile de l'huile essentielle de bergamote par couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS).

MATERIEL ET MÉTHODES

L'huile essentielle (200 μ l) a été préfractionnée à la température de 10–11°C sur une colonne de verre (30 \times 1,8 cm) remplie de 27 g de gel de silice 60 Merck (35–70 mesh). On a obtenu quatre fractions. La première fraction a été éluée avec 200 ml de pentane, tandis que les fractions II et III ont été éluées avec 200 ml de 10% et 20%, respectivement, de diéthyle éther en pentane; la quatrième fraction a été éluée avec 200 ml de diéthyle éther.

En ce qui concerne le couplage GC-MS on a employé les mêmes conditions utilisées dans une précédente étude sur la composition de la fraction volatile du calamus^{8,9}.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Elmer Sigma 3) utilisé était équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire en silice fondue (25 m \times 0,2 mm I.D.), imprégnée de Carbowax 20M; débit d'hélium 1 ml/min; diviseur de débit à l'injection 1/60; température de l'injecteur et du détecteur 250°C; programmation de température de 60°C à 200°C à 2°C/min avec 2 min d'isotherme initiale.

L'identification des composés volatils des huiles essentielles a été réalisée à l'aide d'un appareil Hewlett-Packard 5992 B équipé d'une colonne capillaire en silice fondue de 50 m \times 0,3 mm I.D., imprégnée de Carbowax 20M; débit d'hélium 3 ml/min; diviseur de débit à l'injection 1/30; température de l'injecteur 250°C; programmation de température de 54°C à 200°C à 4°C/min avec 5 min d'isotherme initiale. Le courant ionisant était de 70 eV.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

On a examiné six huiles essentielles commerciales provenant de Calabre, dont la moitié était composée d'huiles jeunes (1984), tandis que les autres étaient vieilles.

Le premier groupe d'huiles essentielles a été analysé après deux mois de la production; pendant cette période les huiles essentielles ont été conservées au réfrigérateur (à +3°C) en flacons de verre brun (sauf trois jours à température ambiante).

Le deuxième groupe d'huiles essentielles a été vieilli au réfrigérateur (à +3°C) en flacons de verre brun, il y a au moins deux années (sauf une période initiale d'un mois à température ambiante).

Au cours de l'exposition des résultats on montrera seulement les données des deux échantillons les plus représentatifs des deux groupes d'huiles analysées (B pour le premier groupe et A pour le deuxième). Tous les constituants caractérisés dans ces huiles essentielles sont regroupés dans le Tableau I; la Figure 1 reproduit le chromatogramme de l'échantillon A, tandis que les Figures 2-5 sont relatives aux chromatogrammes des fractions I-IV du même échantillon obtenues par chromatographie en phase liquide sur gel de silice.

On a trouvé 126 composés dans l'échantillon A et 161 dans l'échantillon B. La plus grande teneur en composés oxygénés présents dans l'échantillon A est due à la présence de beaucoup de produits d'oxydation des terpènes, dont on parlera dans un autre paragraphe. Au total, on a identifié chez les huiles examinées 69 composés, pour la première fois.

Hydrocarbures

Les hydrocarbures sont les composants les plus abondants de l'huile de bergamote et ils forment plus que 60% de la fraction volatile, dans l'échantillon B. Les terpènes et les sesquiterpènes se trouvent dans la première et deuxième fraction (Figs. 2 et 3) et ils représentent, respectivement, 97,6% et 2,4% de la totalité des hydrocarbures.

Il est intéressant de noter qu'une forte teneur en hydrocarbures terpéniques peut dépendre de beaucoup de facteurs, parmi lesquels il faut rappeler ceux liés au climat, dont on parlera dans le paragraphe dédié aux alcools.

En ce qui concerne les terpènes principaux rappelons le limonène (pic 8), le γ -terpinène (pic 11), le β -pinène (pic 4), tandis que parmi les sesquiterpènes le β -bisabolène (pic 58), le β -caryophyllène (Tableau I) et l' α -trans-bergamotène (pic 37) sont les plus représentatifs.

Dans l'échantillon A, la proportion d'hydrocarbures terpéniques par rapport aux hydrocarbures totaux est très élevée (99%), tandis que les sesquiterpènes sont présents seulement en faibles quantités.

La différence la plus remarquable entre les deux huiles est la plus forte teneur en *p*-cymène de l'échantillon A (8,09%) en comparaison de l'échantillon B (0,54%), le γ -terpinène se comportant de façon inverse. Des faibles teneurs en *p*-cymène dans les huiles jeunes de bergamote proviennent, au moins en part, de la présence occasionnelle de fruits déjà dégradés avant l'extraction; la concentration du γ -terpinène en ces cas est toujours très élevée. Au contraire, une forte teneur en *p*-cymène est certainement un fait anormal et il est toujours lié à la diminution de la teneur en γ -terpinène. Cette dernière situation, caractéristique des huiles âgées ou mal conservées,

TABLEAU I

COMPOSÉS IDENTIFIÉS DANS LES HUILES ESSENTIELLES DE BERGAMOTE APRÈS FRACTIONNEMENT SUR GEL DE SILICE

Les résultats sont exprimés en % de l'huile totale. Les numéros des pics se rapportent aux Figs. 1-5. Les composés non numérotés sont ordonnés suivant le temps de rétention sur colonne de Carbowax 20M. tr = Moins de 0,1%.

No.	Constituant	Fraction de gel de silice	Quantité (%)		No.	Constituant	Fraction de gel de silice	Quantité (%)	
			Échantil- lon A	Échantil- lon B				Échantil- lon A	Échantil- lon B
<i>Hydrocarbures</i>									
1	α -Thujène	I	tr	—	73	<i>trans</i> -Carvéol*	II, III, IV	0,95	tr
2	α -Pinène	I	0,70	1,38	74	<i>p</i> -Cyménol-8*	III, IV	0,21	tr
3	Camphène	I	tr	tr	75	Géranol	IV	tr	tr
4	β -Pinène	I	3,27	5,77	76	<i>cis</i> -Carvéol*	II, III, IV	0,36	tr
5	Sabinène	I	0,35	1,26	78	Alcool benzylique*,**	IV	—	—
6	Myrcène	I, II	tr	2,04	80	Un alcool	IV	tr	tr
7	α -Terpinène	I, II	tr	0,21	81	Un alcool	IV	tr	tr
8	Limonène	I, II	24,43	38,35	82	Un alcool	IV	0,12	tr
10	<i>cis</i> -Ocimène	II	tr	0,23	83	Diméthyl-3,7-octadién-1,5-diol-3,7*	IV	0,51	tr
11	γ -Terpinène	II	tr	7,67	84	Un alcool	III, IV	0,12	tr
12	<i>trans</i> -Ocimène	II	tr	0,78	85	Acétoxy-3-diméthyl-3,7-octadién-1,5-ol-7	IV	1,12	tr
13	<i>p</i> -Cymène	I, II	8,09	0,54					
15	Terpinolène	I, II	tr	0,36					
18	Un <i>allo</i> -ocimène*	II	tr	tr	86	Un alcool	IV	tr	—
19	Perillène*	II	tr	—	88	Un alcool	IV	tr	—
20	Méthyl-4-isopropényl-1-benzène* II, IV		tr	tr	90	Limonène-ol-10	III, IV	tr	—
	δ -Elenène*	I	—	tr		<i>trans</i> -Nérolidol	III	—	tr
	β -Bourbonène*,**	I	—	—	91	Alcool périllique	III, IV	tr	tr
32	α - <i>cis</i> -Bergamotène	I	tr	tr	94	Un alcool	IV	0,17	tr
37	α - <i>trans</i> -Bergamotène	I	tr	0,36	96	Un alcool	IV	tr	tr
	β -Caryophyllène	I	—	0,27	99	Un alcool	IV	0,11	tr
42	Un farnésène*	I	tr	tr	100	Un alcool	IV	tr	—
	Epi- β -santalène*	I	—	tr	101	Alcool cumylique	III, IV	tr	—
	β -Santalène	I	—	tr		Spathulenol*	III	—	tr
55	Un farnésène	I	tr	tr	102	Un alcool	IV	tr	—
	α -Humulène	I	—	tr	103	Un alcool	IV	tr	—
	Un farnésène*	I	—	tr	104	Diméthyl-3,7-octadién-1,7-diol-3,6*	IV	0,17	tr
	Un farnésène*	I	—	tr					

Un acoradiène?*	I	—	tr	105	Acétoxy-3-diméthyl-3,7-octa- dièn-1,7-ol-6 (isomère 1)	IV	0,27	tr
Germacrène D*	I	—	tr		<i>Alcools</i>			
β -Selinène*	I	—	tr		106 Acétoxy-3-diméthyl-3,7-octa- dièn-1,7-ol-6 (isomère 2)*	IV	0,18	tr
α -Selinène*	I	—	tr		107 Un alcool	IV	tr	—
α -Murolène*	I	—	tr		108 Un alcool	IV	tr	—
β -Bisabolène	I	tr	0,46		109 Un alcool sesquiterpénique	IV	tr	—
γ -Acoradiène*	I	—	tr		111 Un alcool sesquiterpénique	IV	tr	—
δ -Cadinène*	I	—	—		112 Un alcool	IV	0,19	tr
β -Sesquihellandène*	I	—	tr		113 Un alcool	IV	tr	—
α -Curcumène**	I	—	—		114 Un alcool	IV	0,54	tr
α -Bisabolène	I	—	—		115 Un alcool	IV	tr	—
<i>Alcools</i>					116 Un alcool	IV	tr	—
Pentanol-2*	IV	—	tr		117 Un alcool	IV	0,16	—
Pentanol-1*	IV	—	tr		118 Un alcool	IV	0,19	—
Acétylméthylcarbinol**	IV	—	—		<i>Esters</i>			
Hexanol*	IV	tr	tr		14 Acétate d'hexyle*	II	tr	tr
<i>cis</i> -Hexèn-3-ol-1*	IV	—	tr		Acétate de <i>cis</i> -hexèn-3-yle-1*	II	—	tr
<i>trans</i> -Hexèn-2-ol-1*	IV	—	tr		Acétate d'heptyle*	II	—	tr
<i>trans</i> -Hydrate de sabinène	IV	tr	tr		26 Acétate d'octyle	II, III	tr	26, 88
Linolol	III, IV	8,53	9,60		33 Acétate de linalyle	II	27, 91	tr
Octanol*	IV	—	tr		34 Acétate de nonyle*	II	tr	tr
Terpinén-1-ol-4	III	tr	tr		36 Acétate de bornyle*	II	tr	tr
Hotrienol	IV	0,43	tr		Propionate de linalyle*	II	tr	tr
<i>trans</i> -p-Menthandièn-2,8-ol-1*	III, IV	0,49	tr		47 Acétate de sabinyle*	II	tr	tr
<i>trans</i> -Pinocarvéol	IV	—	tr		48 Acétate de citronellyle*	II	tr	tr
Nonanol*	IV	—	tr		53 Acétate de decyle*	II	tr	tr
<i>cis</i> -p-Menthandièn-2,8-ol-1*	III, IV	0,45	tr		56 Acétate d' α -terpinyle	II	tr	0,10
Un alcool	IV	tr	tr		Propionate de géranyle*	II	—	tr
Limonène-ol-4*	III, IV	0,16	tr		58 Acétate de néryle	II	0,39	0,62
α -Terpinéol	IV	tr	0,18		62 Acétate de géranyle	II	0,24	0,73
Decanol*	IV	—	tr		Acétate de <i>trans</i> -pinocarvyle*	II	—	tr
Citronellol	IV	—	tr		Propionate de néryle*	II	—	tr
Diméthyl-2,6-octatrièn-1,5,7-ol-3	IV	tr	—		Acétate de perillyle*	II	tr	tr
Myrténol	III, IV	0,32	—		Méthyl-N-anthranilate de méthyle*	II	tr	tr
Un alcool	III, IV	tr	tr				—	
Nérol	IV	tr	tr				—	

(Continué sur la p. 92.)

TABLEAU I (continué)

No. Constituant	Fraction de gel de silice	Quantité (%)		No. Constituant	Fraction de gel de silice	Quantité (%)	
		Échantillon A	Échantillon B			Échantillon A	Échantillon B
(Triméthoxy-3,4,5-phényl)-3-propenyl acétate	IV	—	tr	63 <i>cis</i> -Oxyde pyranique de linalol*	IV	tr	tr
<i>Aldéhydes et cétones</i>				71 Époxyalinalyl acétate (isomère 1)	III, IV	2,32	tr
16 Méthyl-6-heptén-5-one-2*	III	tr	tr	72 Époxyalinalyl acétate (isomère 2)	III, IV	2,19	tr
40 Dihydrocarvone*	II, III, IV	tr	—	86 Un oxyde sesquiterpénique	II	tr	—
43 Myrténal*	II, III, IV	0,24	—	87 Un oxyde sesquiterpénique	II	tr	—
45 <i>p</i> -Menthène-1-al-9*	III	tr	—	89 Oxyde de caryophyllène*	II, III	0,17	tr
52 Néral	III	tr	0,19	92 Dihydro-2,3 époxynéryl acétate	III	tr	—
Pipéritone*	III	—	tr	93 Dihydro-2,3 époxygéranyl acétate	III	tr	—
58 Carvone	II, III	1,05	—	95 Oxyde de humulène II	II	tr	tr
58 Géraniol	III	tr	0,31				
64 Méthylacétophénone*	III, IV	tr	—	21 Acide acétique	IV	tr	tr
66 Cuminaldéhyde*	II	tr	—	49 Vinyl-2-méthyl-2-tetrahydrofuranne-one-5*	IV	tr	—
67 Perillaldéhyde	II, III	tr	tr	97 Acide caprylique	IV	tr	tr
119 Nootkatone	IV	tr	tr	98 Un crésol*	III, IV	tr	—
				110 Carvacrol*	III	tr	tr
<i>(Epoxydes</i>							
9 Cinéole-1,8*	II	tr	tr	<i>Constituants non identifiés***</i>			
22 <i>cis</i> -Époxy-1,2-limonène	II	0,37	tr	29 43, 29, 45	IV	tr	—
22 <i>trans</i> -Oxyde furannique de linalol*	III, IV	1,97	tr	30 79, 94, 93	II	tr	—
23 <i>trans</i> -Époxy-1,2-limonène	II	0,58	tr	35 71, 67, 43	IV	tr	—
24 <i>cis</i> -Époxyocimène	III, IV	tr	—	39 43, 71, 119	IV	tr	—
25 <i>cis</i> -Oxyde furannique de linalol*	III, IV	1,35	tr	59 43, 71, 67	IV	0,11	tr
27 <i>trans</i> -Époxyocimène	III, IV	tr	—	61 84, 83, 91	III	tr	tr
28 Époxy-1,2- <i>p</i> -menthène-4*	II	tr	tr	77 43, 127, 71	III, IV	tr	—
28 Époxy-4,5- <i>p</i> -menthène-1*	II	tr	tr				
60 <i>trans</i> -Oxyde pyranique de linalol*	IV	tr	tr				

* Identifié pour la première fois.

** Identifié dans un autre échantillon.

*** On indique pour ces constituants les ions les plus abondants dans leur spectre de masse.

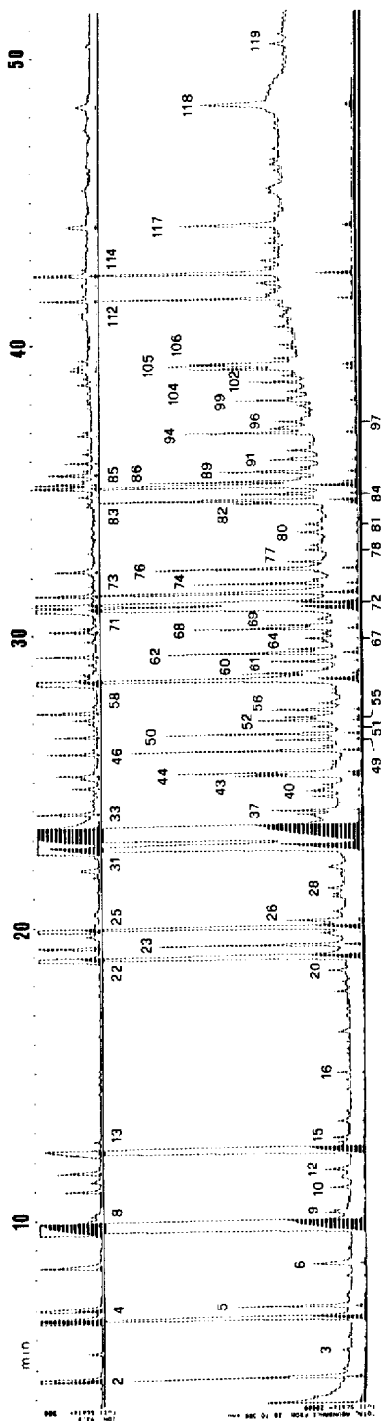


Fig. 1. Chromatogramme en courant ionique totale, réalisé sur colonne de Carbowax 20M, de l'huile essentielle de bergamote (échantillon A).

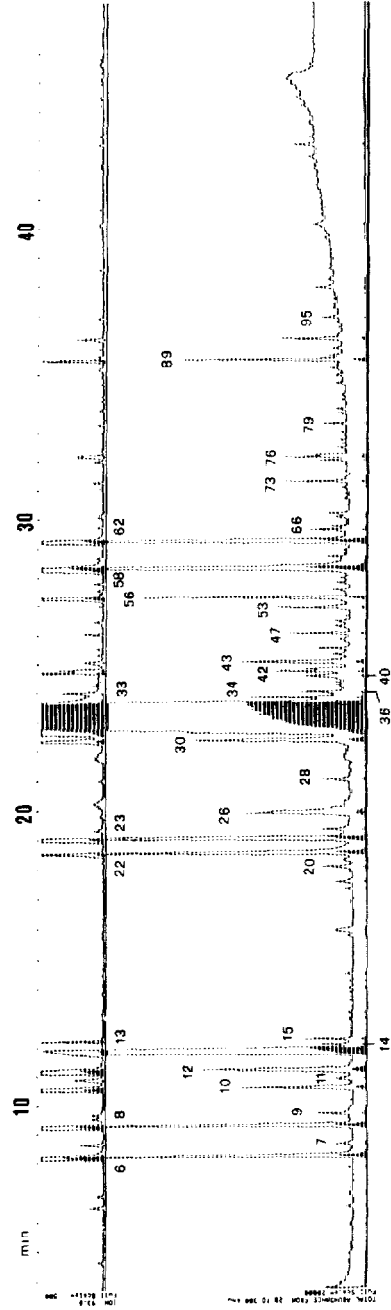
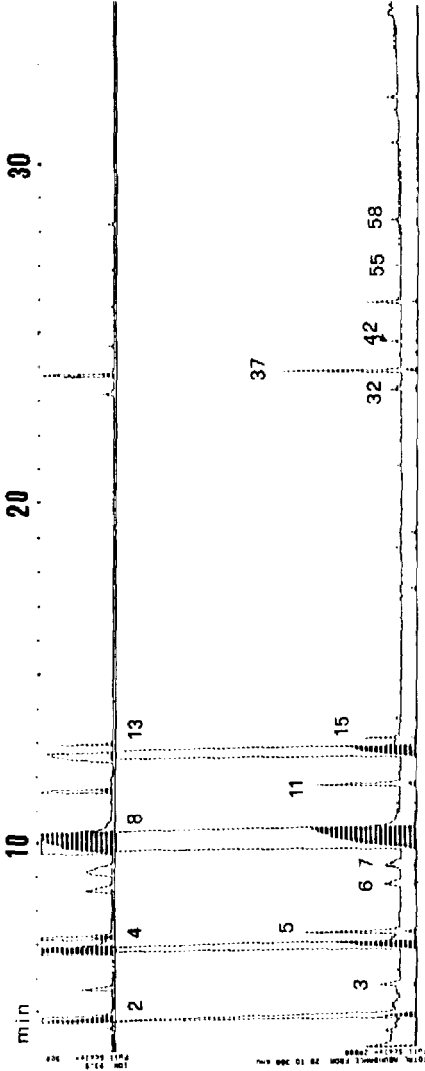


Fig. 2. Chromatogramme en courant ionique totale de la fraction I (échantillon A).

Fig. 3. Chromatogramme en courant ionique totale de la fraction II (échantillon A).

est due à la deshydrogénation aromatisante du γ -terpinène en *p*-cymène. Cette oxydation modifie sensiblement le rapport entre le *p*-cymène et le γ -terpinène; en effet dans les huiles jeunes la valeur moyenne de ce rapport est de 0,08¹⁰, alors que dans les huiles âgées elle atteint le maximum (à peu près 260).

Le *p*-cymène provient aussi de l' α -terpinène, un hydrocarbure présent seulement en traces dans l'huile de bergamote.

Alcools

Au total, on a identifié 37 alcools, dont 20 identifiés pour la première fois; ils se trouvent surtout dans la troisième et la quatrième fraction (Figs. 4 et 5). Les alcools représentent 16,8% de la fraction volatile dans l'échantillon A et 10,1% dans l'échantillon B.

Il est intéressant de remarquer que la teneur en alcools, et surtout celle en linalol, de l'huile essentielle de bergamote peut osciller entre marges très étendues suivant l'état physiologique du fruit et les données climatiques.

La Face¹¹ a observé que l'humidité excessive favorise la formation des hydrocarbures terpéniques au détriment des composés oxygénés.

Par la suite, Huet^{5,12} a confirmé ces résultats par l'étude de la variation de la composition de l'huile essentielle au Mali. L'auteur a trouvé des teneurs en linalol maximales (16–17%) en janvier–février, début de la saison sèche, et minimales (2–4%) en août–octobre, deuxième moitié de la saison des pluies. Les teneurs en acétate de linalyle sont maximales (40–42%) à la fin de la saison sèche, avril–juin, et minimales au cours de la deuxième moitié de la saison des pluies.

Dans une étude sur la variation de la composition aromatique de l'essence de bergamote calabrais pendant la maturation des fruits, on a mis en évidence la diminution progressive de la teneur en linalol qui rejoint sa valeur minimale en janvier¹³, cette teneur variant de 7 à 29% dans les huiles calabraises¹⁰.

Généralement les huiles essentielles d'origine ivoirienne sont plus riches en linalol que celles d'origine italienne.

Le linalol forme 9,6% de la fraction volatile totale dans l'échantillon B et 8,5% dans l'échantillon A. Il est intéressant d'observer que la teneur initiale en linalol, dans l'huile A, dépassait certainement 10%; en effet beaucoup de produits d'oxydation identifiés tirent son origine du linalol. C'est le cas des deux diols, diméthyl-3,7-octadiène-1,5-diol-3,7 (pic 83) et diméthyl-3,7-octadiène-1,7-diol-3,6 (pic 104), dont on observe la présence en traces aussi dans l'échantillon B.

En ce qui concerne les autres alcools, il s'agit, dans certains cas, de produits d'oxydation des hydrocarbures terpéniques; par exemple, le *trans*- et *cis*-*p*-menthadiène-2,8-ol-1 (pics 44 et 50) et le *cis*- et *trans*-carvéol (pics 76 et 73) ont leur naissance du limonène.

Esters

C'est la classe la plus abondante après celle des hydrocarbures, mais elle est certainement la plus importante avec celle des alcools, au point de vue organoleptique. Quatorze esters ont été identifiés pour la première fois. L'acétate de linalyle (pic 33) est l'ester majoritaire de l'huile de bergamote et sa teneur peut dépasser 35% dans les meilleures essences. La teneur en acétate de linalyle est usuellement un critère analytique de qualité de l'huile de bergamote et elle augmente remarquablement

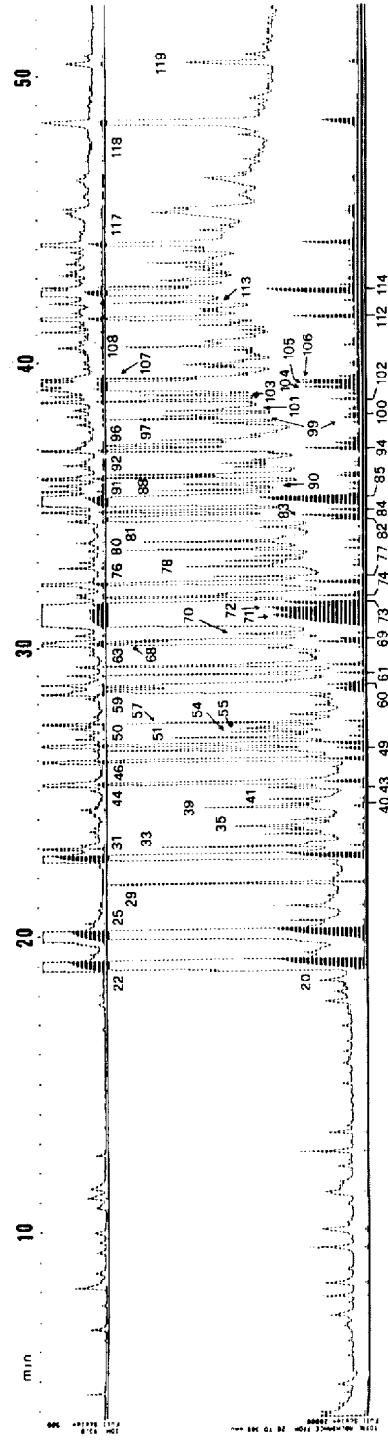
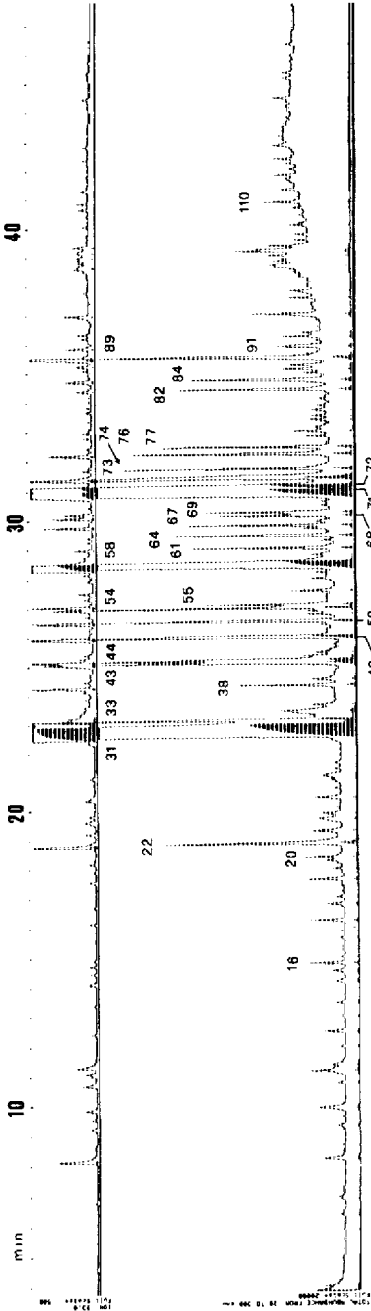


Fig. 4. Chromatogramme en courant ionique totale de la fraction III (échantillon A).

Fig. 5. Chromatogramme en courant ionique totale de la fraction IV (échantillon A).

pendant la maturation des fruits, jusqu'à atteindre la concentration maxima en janvier, le linalol se comportant de façon inverse. Une pluviosité peu abondante favorise la formation de cet ester, de la même manière que le linalol, en provoquant la diminution des hydrocarbures terpéniques^{5,12}.

L'acétate de linalyle forme 26,8% de la fraction volatile totale dans l'échantillon B et 27,9% dans l'échantillon A. On doit observer que presque 15% de l'acétate de linalyle présent à l'origine dans l'échantillon A s'est transformé, sûrement, en beaucoup d'autres composés; il s'ensuit de là que la teneur initiale de cet ester était presque 33%.

De plus, on doit signaler la présence, dans l'échantillon B, de l'acétate de terpinyle, néryle et géranyle; on trouve seulement en traces le méthyl-N anthranilate de méthyle, un composé typique de l'huile essentielle de mandarine.

Aldéhydes et cétones

Les composés carbonyliques représentent seulement une partie minime de la fraction volatile de l'huile de bergamote: 1,3 et 0,5%, respectivement, dans les échantillons A et B.

Ce dernier échantillon renferme surtout du néral et du géraniol, deux composés caractéristiques de l'huile essentielle de citron; dans l'échantillon A les composés

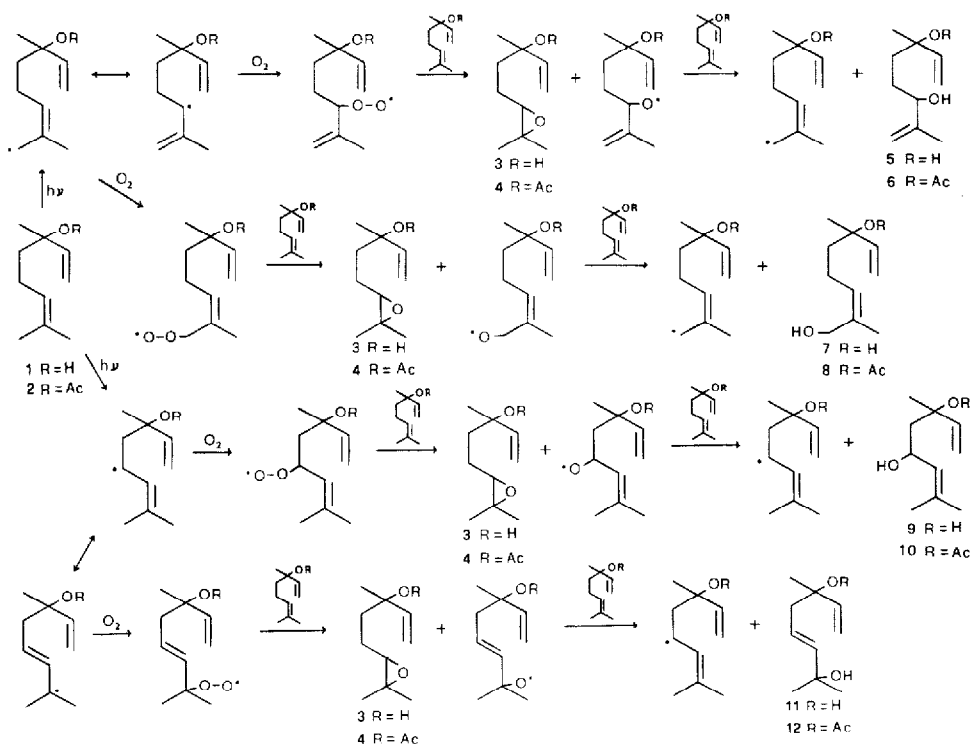


Fig. 6. Schéma d'oxydation du linalol (1) et de l'acétate de linalyle (2), avec la formation de l'époxy-linalyl acétate (4), du diméthyl-3,7-octadiène-1,5-diol-3,7 (11), de l'acétoxy-3-diméthyl-3,7-octadiène-1,5-ol-7 (12), du diméthyl-3,7-octadiène-1,7-diol-3,6 (5) et de l'acétoxy-3-diméthyl-3,7-octadiène-1,7-ol-6 (6).

majoritaires de cette classe sont la carvone et le myrténal, deux produits d'oxydation des hydrocarbures terpéniques.

(Ep)oxydes et produits d'oxydation du linalol et de l'acétate de linalyle

La présence en traces des epoxydes dans l'échantillon B s'oppose à la forte teneur de ces composés dans l'échantillon A (10%). En effet, presque tous les epoxydes identifiés ont leur naissance de l'oxydation des hydrocarbures terpéniques et des terpènes oxygenés.

On observe aussi leur présence en tous les six huiles essentielles examinées, mais demeure le doute que beaucoup d'eux ne soient pas des constituants réels du bergamote. Ce sujet mérite d'être étudié d'une façon plus approfondie, tenant compte de le procédé technologique employée et aussi de la présence fortuite de zestes de fruits déjà dégradés. Au contraire, il n'y a aucune doute que dans les huiles vieilles la présence de certains epoxydes est liée à une oxydation radicalique activée par la lumière et accélérée par la température.

Dans une étude, de prochaine publication, sur l'oxydation des hydrocarbures terpéniques et des terpènes oxygenés au cours du vieillissement des huiles essentielles, on a identifié beaucoup de composés qui tirent leur origine du linalol et de l'acétate de linalyle.

Mookherjee¹⁴ a signalé la présence d'une epoxide de l'acétate de linalyle dans l'huile de bergamote; en effet, il s'agit de deux epoxides diastereoisomères (pics 71 et 72) qui montrent le même spectre de masse, mais temps de rétention différents dans les conditions employées.

Les epoxydes du linalol sont très instables et se transforment rapidement dans les oxydes furanniques (pics 22 et 25), pyranniques (pics 60 et 63) et dans le lactone, vinyl-2-méthyl-2-tetrahydrofuranne-one-5 (pic 49). Ces derniers trois composés sont absents dans les huiles jeunes.

La Figure 6 présente le schéma d'oxydation radicalique du linalol et de l'acétate de linalyle; de son examen on tire la conséquence qu'aussi les diols 5 et 11, les monoacétates 6 et 12 ont leur naissance du linalol et de son ester.

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce travail montrent des différences très nettes entre la fraction volatile des huiles jeunes et celle des huiles vieilles.

On a mis en évidence que le couplage GC-MS permet une évaluation commerciale de l'essence de bergamote très soignée. Dans ce but il faut compléter cette évaluation par l'analyse organoleptique, mais son apport n'est pas suffisant si l'on analyse des huiles jeunes; en effet dans ces huiles la présence en traces de beaucoup de substances aromatiques peu désirables n'est pas facile à détecter.

L'absence de la plupart des produits d'oxydation identifiés et une faible teneur en *p*-cymène sont des conditions indispensables pour une huile de bonne qualité.

RÉSUMÉ

On a recherché la composition de la fraction volatile d'huiles jeunes et âgées de bergamote par chromatographie liquide-solide et couplage chromatographie

gazeuse-spectrométrie de masse. Au total, on a détecté 165 composés, comprenant 39 hydrocarbures, 63 alcools, 20 esters, 12 composés carbonyliques et 19 (ep)oxydes. Soixante-neuf composés ont été identifiés pour la première fois chez l'huile de bergamote, le limonène, l'acétate de linalyle et le linalol résultant les plus représentatifs. On a mis en évidence des différences remarquables dans la composition aromatique entre les huiles jeunes et celles âgées. Finalement, on montre le probable schéma d'oxydation du linalol et de l'acétate de linalyle et on discute la formation des (ep)oxydes, diols et composés bifonctionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Di Giacomo, *Riv. Ital. Essenze, Profumi, Piante Offic., Aromat., Syndets, Saponi, Cosmet., Aerosols*, 63 (1981) 300.
- 2 E. Soubeiran et H. Capitaine, *Liebigs Ann. Chem.*, 35 (1840) 313.
- 3 P. E. Shaw, *J. Agric. Food Chem.*, 27 (1979) 246.
- 4 B. M. Lawrence, *Perfum. Flavor.*, 4 (1979) 50.
- 5 R. Huet, *Riv. Ital. Essenze, Profumi, Piante Offic., Aromat., Syndets, Saponi, Cosmet., Aerosols*, 63 (1981) 310.
- 6 H. P. Schenck et D. Lamparsky, *Seifen, Oele, Fette, Wachse*, 107 (1981) 363.
- 7 C. Ehret et P. Maupetit, *Phytochemistry*, 21 (1982) 2984.
- 8 G. Mazza, *J. Chromatogr.*, 328 (1985) 179.
- 9 G. Mazza, *J. Chromatogr.*, 328 (1985) 195.
- 10 M. Calvarano, *Essenze Deriv. Agrum.*, 35 (1965) 197.
- 11 F. La Face, *Parfum. Mod.*, 19 (1926) 49.
- 12 R. Huet, *Fruits*, 25 (1970) 703.
- 13 M. Calvarano, *Essenze Deriv. Agrum.*, 38 (1968) 3.
- 14 B. D. Mookherjee, *158th Amer. Chem. Soc. Meeting*, 1969, Paper No. 37.