

ANNEE 2010

N° 27

THESE
pour le
DIPLÔME D'ETAT
DE DOCTEUR EN PHARMACIE
par

Cédric MONNIER

Présentée et soutenue publiquement le 29 juin 2010

***Gaultheria Procumbens L.*
et son huile essentielle**

Président :

M. François POUCHUS, Professeur de Botanique et de Cryptogamie

Membres du jury:

Mme Claire SALLENAVE-NAMONT, Maître de conférences
de Botanique et de Cryptogamie

Mme Yveline LUCAS-MALGORN, Pharmacien

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	13
---------------------------	-----------

<u>PARTIE I : Etude botanique de <i>Gaultheria procumbens</i> L.....</u>	15
---	-----------

I Classification :.....	16
--------------------------------	-----------

I-1 Taxonomie :	16
-----------------------	----

I-2 Ordre des Ericales :.....	18
-------------------------------	----

I-3 Famille des Ericacées de Jussieu :.....	18
---	----

I-3-1 Présentation générale :.....	18
------------------------------------	----

I-3-2 Classification des Ericacées :	19
--	----

I-3-3 Principaux genres et espèces :	20
--	----

I-3-4 Caractères végétatifs des Ericacées :.....	20
--	----

I-4 Genre <i>Gaultheria</i> :.....	21
------------------------------------	----

II Caractères végétatifs de <i>Gaultheria procumbens</i> L. :.....	22
---	-----------

II-1 Autres appellations :.....	23
---------------------------------	----

II-2 Description générale :.....	23
----------------------------------	----

II-3 Les tiges :	24
------------------------	----

II-4 Les feuilles :	24
---------------------------	----

II-5 Les fleurs :.....	25
------------------------	----

II-6 Les fruits :.....	26
------------------------	----

II-7 Type de Pollinisation :.....	27
-----------------------------------	----

III Type biologique selon Raunkier :.....	27
--	-----------

IV Quelques mots sur sa culture :.....	28
---	-----------

V Autres espèces du genre <i>Gaultheria</i> :.....	29
---	-----------

PARTIE II : Parties utilisées de *Gaultheria procumbens* L. et composition de l'huile essentielle 31

I Parties de la plante utilisée : 32

I-1 Les fruits : 32

I-2 Les feuilles : 32

II Définition de l'huile essentielle : 35

II-1 Définition de la Pharmacopée européenne : 35

II-2 Critères qualitatifs de l'huile essentielle de Gaulthérie couchée : 35

II-2-1 Notion de spécification botanique : 35

II-2-2 Notion de chémotype : 36

II-2-3 Origine géographique de la plante : 37

II-2-4 Organes producteurs de l'huile essentielle : 37

II-2-5 Mode d'obtention de l'huile essentielle : 38

II-2-5-1 Introduction au mode d'obtention : 38

II-2-5-2 Introduction à la distillation : 38

II-2-5-3 Description de la méthode : 39

II-2-5-4 Rendement de la production de l'huile essentielle : 41

II-2-6 Bilan de ces caractères physico-chimiques : 42

III Propriétés physicochimiques de l'huile essentielle : 43

III-1 Caractères organoleptiques : 43

III-2 Analyse physique : 43

IV Composition de l'huile essentielle : 46

IV-1 Les Monoterpènes: 50

IV-2 Les Oxydes terpéniques : 51

IV-3 Les alcools terpéniques : 52

IV-4 Les phénols aromatiques : 53

IV-5 Les esters : 54

V Identification de l'huile essentielle :	54
V-1 Chromatographie en couche mince :	55
V-1-1 Définition :	55
V-1-2 Protocole :	55
V-1-3 Résultats :	56
V-2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse :	57
V-2-1 Principe :	57
V-2-2 Appareil utilisé :	58
V-2-3 Protocole :	59
V-2-4 Résultats :	60
V-3 Test à l'acide sulfurique :	61
V-4 Analyse au carbone 14 :	61
V-4-1 Pré-requis :	62
V-4-2 Principe de la méthode :	62
V-4-3 Résultats :	63
V-5 Autres méthodes d'identification :	63
VI Conservation de l'huile essentielle :	64

<u>PARTIE III : Le salicylate de méthyle, molécule majoritaire de l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens</i> L.</u>	65
I Le salicylate de méthyle, un ester :	66
II Propriétés physicochimiques :	67
III Le Monotropitoside :	68
III-1 Les hétérosides :	68
III-2 Hydrolyse en salicylate de méthyle :	69
III-2-1 Hydrolyse en présence d'acide sulfurique :	69
III-2-2 Hydrolyse fermentaire lors du trempage avant distillation, étape fondamentale à l'obtention de l'huile :	70
IV Le salicylate de méthyle, un dérivé salicylé parmi d'autres :	70
V Autres sources de salicylate de méthyle :	72
V-1 Origine naturelle :	72
V-1-1 L'huile essentielle de <i>Gaultheria fragrantissima</i> :	72
V-1-2 Les huiles essentielles de <i>Betula lenta</i> (bouleau flexible) et de <i>Betula alleghaniensis</i> (bouleau jaune) :	73
V-1-3 L'huile essentielle l'écorce des racines de <i>Securidaca longepedunculata</i> :	74
V-1-4 L'huile essentielle de fleur de <i>Filipendula ulmaria</i> (reine des prés) :	74
V-1-5 Autres sources naturelles :	75
V-2 Origine synthétique :	75
V-2-1 Réaction entre l'acide salicylique, l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique :	75
V-2-2 Autres voies de synthèse :	76
VI Propriétés pharmacologiques du Salicylate de méthyle :	76
VI-1 Action anti-inflammatoire :	76
VI-2 Action antispasmodique :	78

VI-3 Propriétés antiagrégants plaquettaires :	78
VI-3-1 Pré-requis :.....	78
VI-3-2 Etude réalisée :.....	78
VI-3-2-1 But de l'étude :	78
VI-3-2-2 Méthode :	79
VI-3-2-3 Résultats :	79
VI-3-2-4 Conclusions :	79
VI-4 Propriétés anti-infectieuses :.....	80
VII Toxicité du salicylate de méthyle, et donc de l'essence de Wintergreen :	83
VII-1 Toxicité du salicylate de méthyle par ingestion :	83
VII-1-1 Préambule :	83
VII-1-2 L'intoxication au salicylate de méthyle :	84
VII-1-2-1 Symptomatologie :	84
VII-1-2-2 Modifications métaboliques :	85
VII-1-2-3 Etude toxicologique :	85
VII-1-2-4 Dose toxique :	85
VII-1-3 Toxicité à moyen et long terme :	86
VII-1-4 Quelques exemples d'intoxications :	86
VII-2 Toxicité par voie cutanée :	87
VII-3 Toxicité au niveau des muqueuses :	87
VII-4 Tératogénicité du salicylate de méthyle :	88
VIII Utilisation par voie cutanée :	88
VIII-1 Interface cutanée :	88
VIII-2 Perméabilité de la peau :	90
VIII-3 Quelques données sur le salicylate de méthyle :	91
IX Utilisations du salicylate de méthyle :	92
IX-1 Anti-inflammatoires topiques :	92
IX-1-1 Rhumatismes :	92
IX-1-2 Autres pathologies :	93
IX-1-3 Spécialités pharmaceutiques et préparations anti-inflammatoires à base de salicylate de méthyle :	94

IX-1-3-1 Exemple de spécialités pharmaceutiques :.....	94
IX-1-3-2 Exemple de préparations officinales :	96
IX-1-4 Intérêt en médecine vétérinaire :	96
IX-2 Antispasmodiques de diverses étiologies :	97
IX-3 Agents de saveurs :	97
IX-3-1 Intérêt en médecine humaine :.....	97
IX-3-2 Autres intérêts :	99
IX-4 Autres utilisations du salicylate de méthyle :	100
X Propriétés et indications de l'huile essentielle de Gaulthérie :.....	100
X-1 Propriétés de l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens</i> L. :	100
X-1-1 Propriétés en accord avec celle du salicylate de méthyle :.....	101
X-1-2 Autres propriétés de l'huile essentielle :.....	101
X-2 Indications thérapeutiques :	101
X-3 <i>Gaultheria procumbens</i> L., « l'huile des sportifs » :	102
X-4 Autres indications :	102
XI Voies et formes d'utilisations de l'huile :.....	103
XI-1 Voie orale :	103
XI-2 Voie cutanée :	104
XI-2-1 Rôle des huiles végétales :.....	105
XI-2-2 Pure, seule ou associée dans une huile végétale :.....	105
XI-2-3 Exemples de spécialités à base d'huile essentielle de wintergreen :.....	108
XII Effets indésirables et précautions d'emploi :.....	109
XIII Bilan pratique sur l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens</i> L. :	111
CONCLUSION	112
GLOSSAIRE	113
ANNEXES (voir version papier).....	116
BIBLIOGRAPHIE	117
DOCUMENTS ELECTRONIQUES	128

LISTE DES FIGURES

<u>Figure 1</u> : Classification phylogénétique des Ericacées (www.wikipedia.fr).....	17
<u>Figure 2</u> : Répartition mondiale des Ericacées selon Stevens. (<i>Stevens, 2001</i>).....	18
<u>Figure 3</u> : Position systématique et classification infra-familiale des Ericaceae selon l'Angiosperm Phylogeny Group (<i>Stevens, 2001</i>)	19
<u>Figure 4</u> : Position systématique du genre <i>Gaultheria</i> au sein des Vaccinoidées.....	21
<i>(Kron et al., 1999 ; Stevens et al., 2004).</i>	
<u>Figure 5</u> : Planche botanique de <i>Gaultheria procumbens</i> L.....	22
<i>(www.botanical.com)</i>	
<u>Figure 6</u> : Aspect de tapis de <i>Gaultheria procumbens</i> L.....	23
<i>(ariel.minilab.bdeb.qc.ca)</i>	
<u>Figure 7</u> : Aspect luisant face visible et blanc face postérieure	24
<i>(ariel.minilab.bdeb.qc.ca)</i>	
<u>Figure 8</u> : Aspect rouge en hiver	24
<i>(ariel.minilab.bdeb.qc.ca)</i>	
<u>Figure 9</u> : Illustration du caractère urcéolé d'une corolle	25
<i>(Boullard, 1997)</i>	
<u>Figure 10</u> : Aspect général des fleurs de <i>Gaultheria procumbens</i> L.	26
<i>(ariel.minilab.bdeb.qc.ca)</i>	
<u>Figure 11</u> : Aspect des fruits (<i>ariel.minilab.bdeb.qc.ca</i>)	26
<u>Figure 12</u> : Classification des types biologiques de Raunkiaer.....	28
<i>(www.bioeco.free.fr)</i>	
<u>Figure 13</u> : Photo de <i>Gaultheria shallon</i> (www.jardindupivert).....	29
<u>Figure 14</u> : Photo de <i>Gaultheria erecta</i>	29
<i>(www.sbs.utexas.edu/quedensley/Gaultheria)</i>	
<u>Figure 15</u> : Schéma de la méthode de distillation en général	40
<i>(www.labo.hévéea)</i>	
<u>Figure 16</u> : Exemple de conditionnement externe des huiles essentielles.....	42
<u>Figure 17</u> : Structure du limonène.....	50
<i>(fr.wikipedia.org/wiki/Limonène)</i>	
<u>Figure 18</u> : Structure de l' α - pinène	50
<i>(fr.wikipedia.org/wiki/Alpha-pinène)</i>	
<u>Figure 19</u> : Structure du 1,8- cinéole (<i>Grand, 2009</i>)	51
<u>Figure 20</u> : Le linalol (fr.academic.ru)	52

<u>Figure 21</u> : Le géraniol (www.aromacopa.com)	52
<u>Figure 22</u> : Formule de l'eugénol (www.edulyautey.org)	53
<u>Figure 23</u> : Structure du salicylate d'éthyle	54
<u>Figure 24</u> : Aperçu de la plaque de CCM obtenu avec l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens</i> L. (Devoge, 1990)	56
<u>Figure 25</u> : Appareil utilisé pour la méthode de CPG/SM (www.aromanet.com).....	58
<u>Figure 26</u> : Exemple de tracé chromatographique obtenu avec l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens</i> L. de GPL 2	60
(Bulletin d'analyse Pranarom de GPL2 en annexe 2)	
<u>Figure 27</u> : Formule développée du salicylate de méthyle (aromacopa.fr).....	66
<u>Figure 28</u> : Formule développée du Monotropitoside (Rabate, 1931).....	68
<u>Figure 29</u> : Formule développée d'autres dérivés salicylés naturels (Bruneton, 1999) ...	71
<u>Figure 30</u> : Ecorce de bouleau jaune (www.wikipedia.fr).....	73
<u>Figure 31</u> : <i>Betula lenta</i> (www.wikipedia.fr).....	73
<u>Figure 32</u> : Aspect général de <i>Filipendula ulmaria</i>	74
(www.creapharma.ch/reinedespres.htm)	
<u>Figure 33</u> : Mécanisme de l'action anti-inflammatoire du salicylate de méthyle	77
<u>Figure 34</u> : Inhibition de la croissance de <i>Neurospora crassa</i> par le salicylate de méthyle (Schadler, George)	81
<u>Figure 35</u> : Inhibition de la croissance d' <i>Aspergillus flavus</i> par le salicylate de méthyle (Schadler, George)	81
<u>Figure 36</u> : Inhibition de la croissance de <i>Rhizopus nigicans</i> par le salicylate de méthyle (Schadler, George)	82
<u>Figure 37</u> : Inhibition de la croissance d' <i>Alternia tenuis</i> par le salicylate de méthyle (Schadler, George)	82
<u>Figure 38</u> : Coupe de la peau (Goeb, 2004)	91
<u>Figure 39</u> : Le baume AROMA.....	94
<u>Figure 40</u> : Le baume KAMOL	95
<u>Figure 41</u> : Pommade verte forte à usage vétérinaire.....	96
(www.virbac.ch/.../pommadeverte-forte-ad-us.-vet.html)	
<u>Figure 42</u> : Comprimés de Solacy pédiatrique	98
<u>Figure 43</u> : Puressentiel effort musculaire.....	108
<u>Figure 44</u> : Puressentiel articulations roller aux 14 Huiles essentielles	108

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau 1</u> : Récapitulatif des deux principales classifications de la famille des Ericacées	17
<u>Tableau 2</u> : Principaux genres et espèces de la famille des Ericacées (Evans, 1996)	20
<u>Tableau 3</u> : Récapitulatif des différentes huiles essentielles pour le <i>Citrus aurantium ssp amara</i> (Zhiri, Baudoux, 2008)	38
<u>Tableau 4</u> : Rendements de différentes huiles essentielles (web ifrance.com).....	41
<u>Tableau 5</u> : « Fiche d'identité »de l'huile essentielle	42
<u>Tableau 6</u> : Mesures physiques de dix lots de <i>Gaultheria procumbens L.</i>	43
<u>Tableau 7</u> : Composition de l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens L.</i> selon Mr Baudoux (Baudoux, 2008).....	47
<u>Tableau 8</u> : Composition qualitative et quantitative de l'huile essentielle de <i>Gaultheria procumbens L.</i> (bulletins d'analyse Pranarom, annexe 2).....	49
<u>Tableau 9</u> : Récapitulatif des caractères physiques du salicylate de méthyle (Gerhardt, 1862 ; Pharmacopée européenne, 2008).....	67
<u>Tableau 10</u> : Exemple de composition de l'huile essentielle de <i>Gaultheria fragrantissima</i> (Communication du laboratoire Pranarom)	72
<u>Tableau 11</u> : Temps de résorption de quelques molécules aromatiques et huiles essentielles (Franchomme et al, 2001)	89

INTRODUCTION :

La médecine par les plantes est la plus ancienne du monde et les hommes n'ont eu longtemps que celle-ci pour se soigner (théorie des signatures). Les plantes étaient utilisées avec succès en phytothérapie et en aromathérapie sous différentes formes (tisanes, extraits, etc), bien avant l'emploi des molécules de synthèse comme médicament. Ce sont d'ailleurs les plantes qui ont permis de découvrir ces molécules ; nous pouvons alors citer les digitaliques et la digoxine ou encore le pavot et les morphiniques.

L'aromathérapie, terme donné à l'usage des huiles essentielles en thérapeutique, fait partie de ce patrimoine végétal qu'il faut préserver et protéger. Même si les Egyptiens utilisaient déjà les essences de plantes pour l'embaumement des momies, nous attribuons la première extraction d'une huile essentielle pure, celle de rose, à Avicenne, médecin arabe. En Europe, les premières apparitions des huiles essentielles remontent au temps des Croisades.

R.M. Gatefossé, qui eut le réflexe de plonger les mains dans un récipient rempli d'huile essentielle de lavande après s'être brûlé les mains, fait partie intégrante des « pères » de l'aromathérapie en Europe.

C'est comme cela qu'on peut tracer l'histoire des huiles essentielles et donc l'origine de l'utilisation qu'on leur connaît avec toutes les précautions nécessaires à leur utilisation. Il peut alors sembler paradoxal de connoter à l'aromathérapie, le terme de « tendance ». Cependant, l'utilisation de ces Huiles essentielles et au sens large celui des plantes revient au goût du jour après avoir été mis au second plan avec l'avènement de la chimie et des drogues de synthèse.

Nous avons tous été un jour ou l'autre en contact avec les huiles essentielles : ne serait-ce que par l'usage des parfums par exemple. En plus de leurs propriétés aromatiques, les huiles sont dotées de propriétés thérapeutiques, et notamment connues pour leurs exceptionnels pouvoirs antiseptiques en alternative de l'antibiothérapie pour laquelle de nombreuses résistances émergent.

Ce présent travail va traiter d'une plante, qui doit son nom à Pehr Kalm (étudiant de Linné) en hommage à Jean François Gaultier (médecin du roi à Québec de 1741 à 1756, et premier naturaliste du pays) ; la Gaulthérie couchée ou *Gaultheria procumbens* L.

Nous ferons, dans une première partie, l'étude botanique de cette plante peu connue, et pourtant proche d'espèces ornementales communes des jardins telles que les rhododendrons, les azalées. La seconde partie sera consacrée à l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. Après avoir détaillé sa composition, nous finirons par développer les propriétés de l'huile, ainsi que son utilisation aujourd'hui.

PARTIE I :

ETUDE BOTANIQUE DE

Gaultheria procumbens L.

I Classification :

I-1 Taxonomie :

La gaulthérie couchée, *Gaultheria procumbens* L. appartient à la famille des Ericacées.
(**Boullard, 2001**)

Deux classifications peuvent être utilisées :

- **Classification des plantes à fleurs de Cronquist :**

Cette classification est basée sur des caractéristiques morphologiques, anatomiques et chimiques.

D'après l'annexe 1 « classification des plantes à fleurs (angiospermes) », on peut effectuer celle de la famille des Ericacées.

Division : Angiospermes (Magnoliophyta)
Classe : Dicotylédones (Magnoliopsida)
Sous-classe : Dillenidées
Ordre : Ericales
Famille : Ericacées

On différencie également les plantes gamopétales, apétales et dialypétales. Les Ericacées sont des plantes gamopétales. Les gamopétales sont ainsi dénommées à cause du caractère très général de la soudure des pièces de la corolle en un tube plus ou moins régulier et continu.

(**Drot-saunier, 1985**)

- **Classification phylogénétique ou APG II (Angiosperm Phylogeny Group) :**

Celle-ci est basée sur le séquençage de l'ADN et l'étude cladistique.

Les Ericales, appartenant aux Dillenidées gamopétales de Cronquist sont ici classés dans les Asteridées. Les Asteridées sont des (eu)dicotyledones évoluées (ou supérieures) gamopétales à fleurs cycliques, hétérochlamydes, à ovule unitégumenté et ténuinucellé. (**Spichiger, 2004**)

La gaulthérie couchée est donc classée dans le clade des Astéridées, ordre des Ericales, famille des Ericacées.

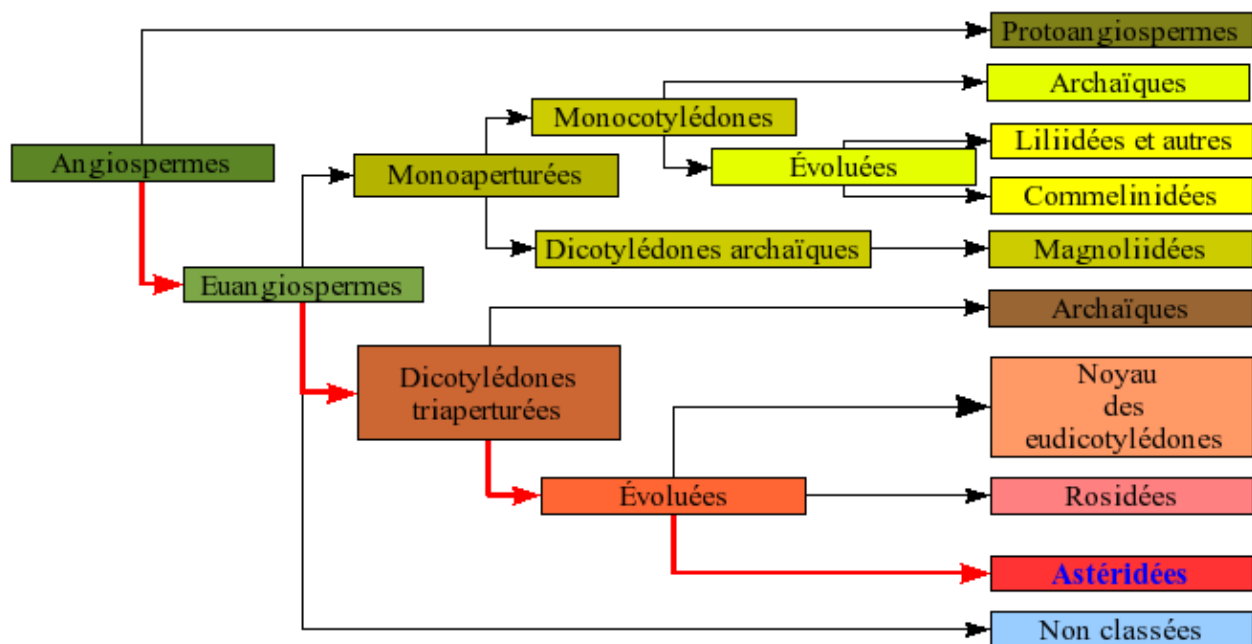


Figure 1 : Classification phylogénétique des Ericacées
(www.wikipedia.fr)

Tableau 1 : Récapitulatif des deux principales classifications de la famille des Ericacées

Classification	Cronquist	APG II
Super-classe		Dicotylédones à pollen triaperturé
Classe	Magnoliopsida (angiospermes)	Dicotyledones évolués
Sous-classe	Dillenidées	Astéridées
Ordre	Ericales	Ericales
famille	Ericacées	Ericacées

I-2 Ordre des Ericales :

Les Ericales constituent un groupe de végétaux dans lequel s'établit la transition entre les dialypétales et les gamopétales. En effet on trouve parmi elles, quelques espèces qui possèdent des corolles dialypétales. Les Ericales marquent le début d'une évolution.

D'après la classification des gamopétales d'A.Goris (auteur de « la culture des plantes médicinales »), les Ericales appartiennent à la série des hypogynes, diplostémones isocarpellées à étamines libres. (**Drot-saunier, 1985**)

I-3 Famille des Ericacées de Jussieu :

I-3-1 Présentation générale :

Grande famille cosmopolite représentée par 124 genres (dont *Arbutus* (arbousier), *Calluna* (calune), *Erica* (bruyère), *Rhododendron*) et environ 4 100 espèces (**Maberley, 1987**), les Ericacées prédominent en Arctique, dans les régions tempérées et dans les montagnes tropicales et extratropicales du sud-est de l'Asie et d'Amérique avec une forte concentration dans l'Himalaya, en Nouvelle-Guinée et dans les Andes. En général, la plus grande densité ainsi que la plus grande diversité des Ericacées se retrouve sous les climats méditerranéens notamment en Australie et en Afrique du Sud (**Stevens et al., 2004**).

Ce sont des arbustes de « terre de bruyère » que le calcaire gêne et qui poussent sur l'humus acide des pays siliceux à terre froide. Leur port particulier « éricoïde » est en relation avec l'adaptation de la sécheresse : feuilles coriaces persistantes, pourvues de poils tecteurs abondants, souvent repliées sur elles-mêmes. Les marges ont tendance à se recourber d'une façon révolutée (bords qui se réfléchissent en dehors et vers le dessous).

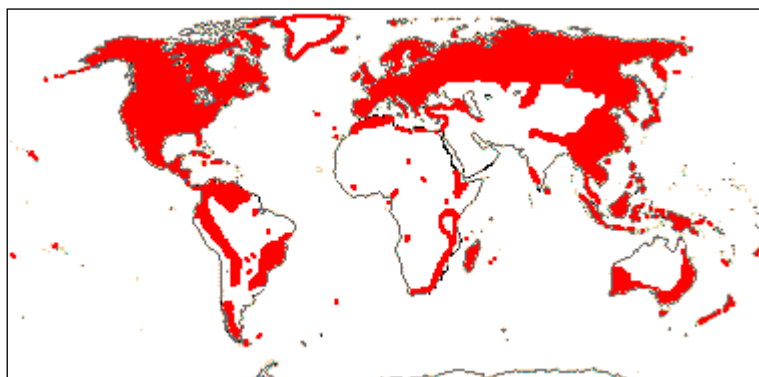


Figure 2 : Répartition mondiale des Ericacées selon Stevens. (Stevens, 2001)

Ce sont souvent des plantes à mycorhizes préférant les sols pauvres et acides. Leur habitat est généralement caractérisé par une faible disponibilité en nutriments, un faible taux de matières organiques et souvent une période de sécheresse (*Stevens et al., 2004*).

I-3-2 Classification des Ericacées :

Bien que les limites de la famille des Ericacées soient bien définies, il existe de nombreuses subdivisions en sous-familles et en tribus établies en 1971 puis révisées par les travaux de Stevens en 2004 (*Stevens et al., 2004*). Les relations phylogénétiques au sein des Ericacées ont été étudiées au moyen d'analyses cladistiques basées sur la combinaison de caractères phénotypiques (morphologie, anatomie, nombre de chromosomes et métabolites secondaires) et de caractères moléculaires (séquences de nucléotides) (*Kron et al., 1986 ; Stevens et al., 2004*). Les Ericacées se répartissent en 8 sous-familles, elles-mêmes subdivisées en tribus.

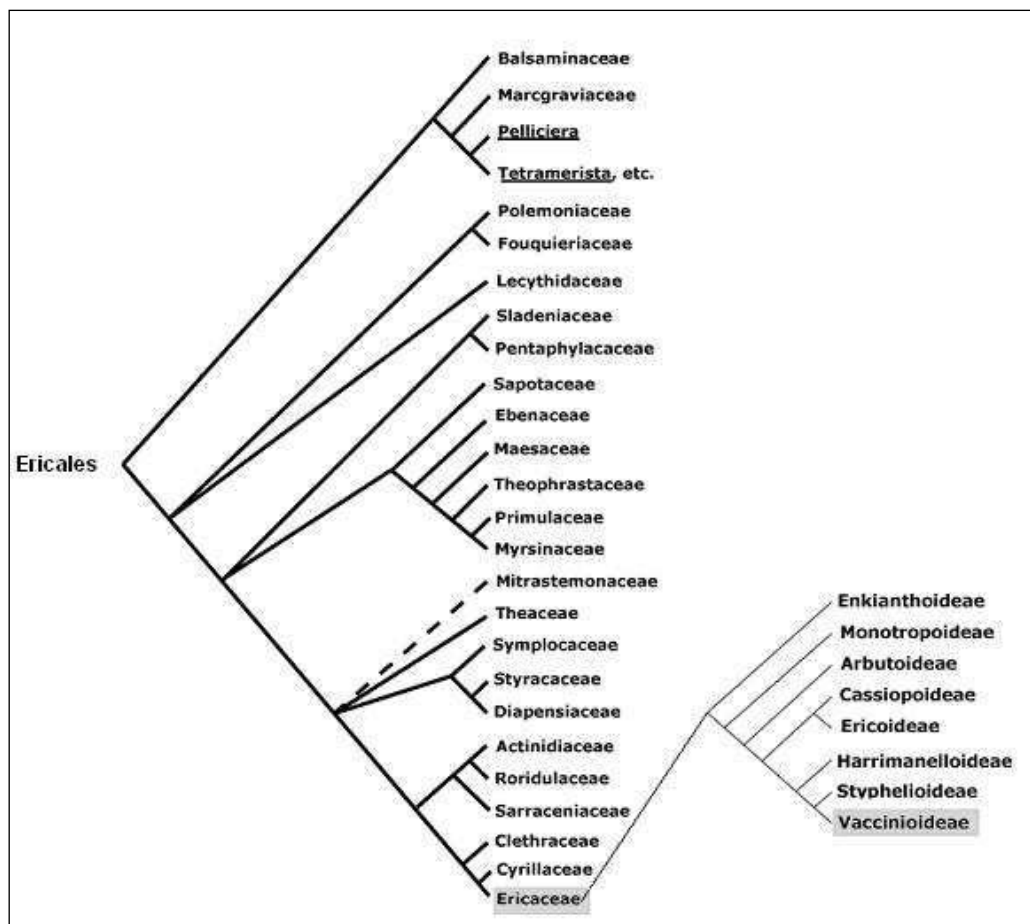


Figure 3 : Position systématique et classification infra-familiale des *Ericaceae* selon l'AngiospermPhylogeny Group (*Stevens, 2001*).

I-3-3 Principaux genres et espèces :

Tableau 2 : Principaux genres et espèces de la famille des Ericacées (Evans, 1996)

GENRE	NOMBRES D'ESPECES	EXEMPLE
RHODODENDRON	500-600	<i>Rhododendron cynthia</i>
ERICA	500	<i>Calluna vulgaris</i>
VACCINIUM	300-400	<i>Vaccinium corymbosum</i>
GAULTHERIA	210	<i>Gaultheria procumbens</i>
LEUCOPOGON	140	<i>Leucopogon juniperus</i>
ARBUTUS	20	<i>Arbutus unedo</i>
ARCTOSTAPHYLOS	71	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>

I-3-4 Caractères végétatifs des Ericacées :

Ils appartiennent aux Dicotylédones gamopétales superovariées pentacycliques.

(Boullard, 1997)

Famille de plantes sempervirentes ou caduques, les Ericacées sont des arbres, arbustes, lianes parfois épiphytes rarement saprophytes, étroitement associées à des mycorhizes.

(Judd et al, 2002)

Les feuilles des Ericacées sont alternes à subopposées ou verticillées, entières ou dentées ou souvent en aiguilles appelées « éricoïdes » (adaptations à des régimes hydriques défavorables). Elles sont penninervées et dépourvues de stipules.

L'inflorescence, très variable, peut être terminale ou axillaire, souvent racémeuse ou paniculée, parfois réduite à une fleur solitaire. Les fleurs, petites, sont actinomorphes pentamères et hermaphrodites (la fleur peut être zygomorphe chez les rhododendrons et les azalées). Le calice possède 4-5 sépales plus ou moins soudés à la base ; il est parfois réduit à un anneau ; il peut être persistant et plus ou moins accrescent. Les pétales sont généralement soudés en tube. La corolle est campanulée, en forme d'urne ou sphérique, aux lobes généralement petits et distincts. L'androcée, à 8-10 étamines libres, est obdiplostémone, les filets sont libres et soudés sur le réceptacle, les anthères sont à déhiscence poricide, souvent avec appendices bicornes. Un disque nectarifère intrastaminal est parfois présent. L'ovaire est souvent supère (infère chez les myrtilles).

(Maberley, 1987 ; Spichiger et al., 2000 ; Judd et al, 2002).

Le fruit est une petite baie charnue et indéhiscente ou une capsule sèche à déhiscence loculicide ou septicide parfois enfermée dans une corolle persistante. La graine est très petite, souvent ailée à albumen charnu. (*Maberley, 1987 ; Spichiger et al., 2000 ; Judd et al, 2002*).

I-4 Genre *Gaultheria* :

Le genre *Gaultheria* comporte 120 espèces environ, vivant naturellement en Amérique du Nord et du Sud, en Inde, au Japon, ainsi qu'en Australie, en Tasmanie et en Nouvelle-Zélande. Toutes les espèces sont des sous-arbrisseaux ou des arbustes à feuillage persistant. (*Drot-saunier, 1985*)

Le genre *Gaultheria* appartient à la sous-famille des Vaccinoïdées et à la tribu 4.

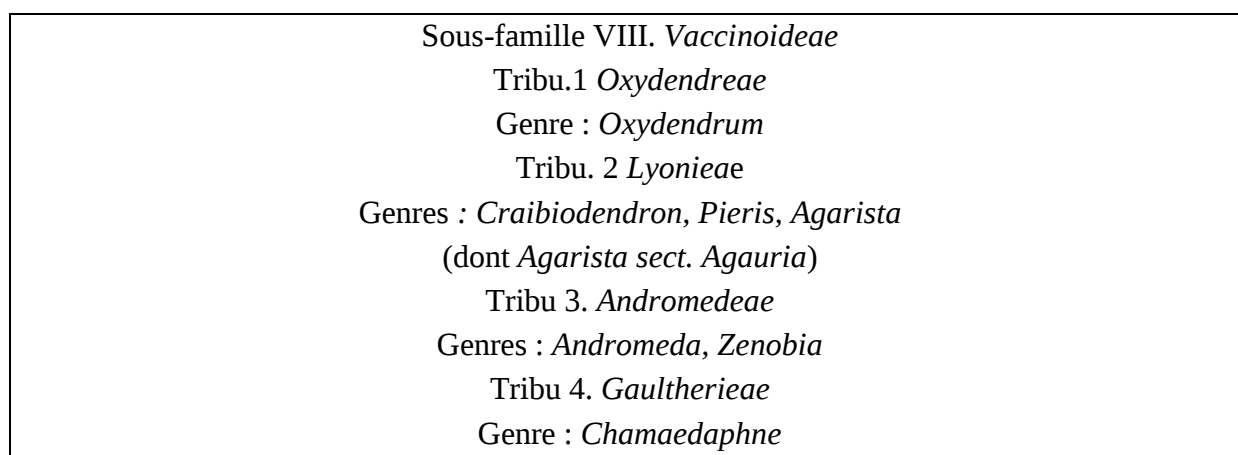


Figure 4 : Position systématique du genre *Gaultheria* au sein des Vaccinoïdées (*Kron et al., 1999 ; Stevens et al., 2004*).

Ce genre a éprouvé plusieurs réformes. Linné a fait entrer dans le caractère essentiel le calice coloré et succulent. M. Rob. Brown, dans l'exposition de ces caractères, exclut de ce genre toutes les espèces dont le calice est ainsi constitué, et les place parmi les *Andromedaeae*. (*Levrault, 1820*)

II Caractères végétatifs de *Gaultheria procumbens*:

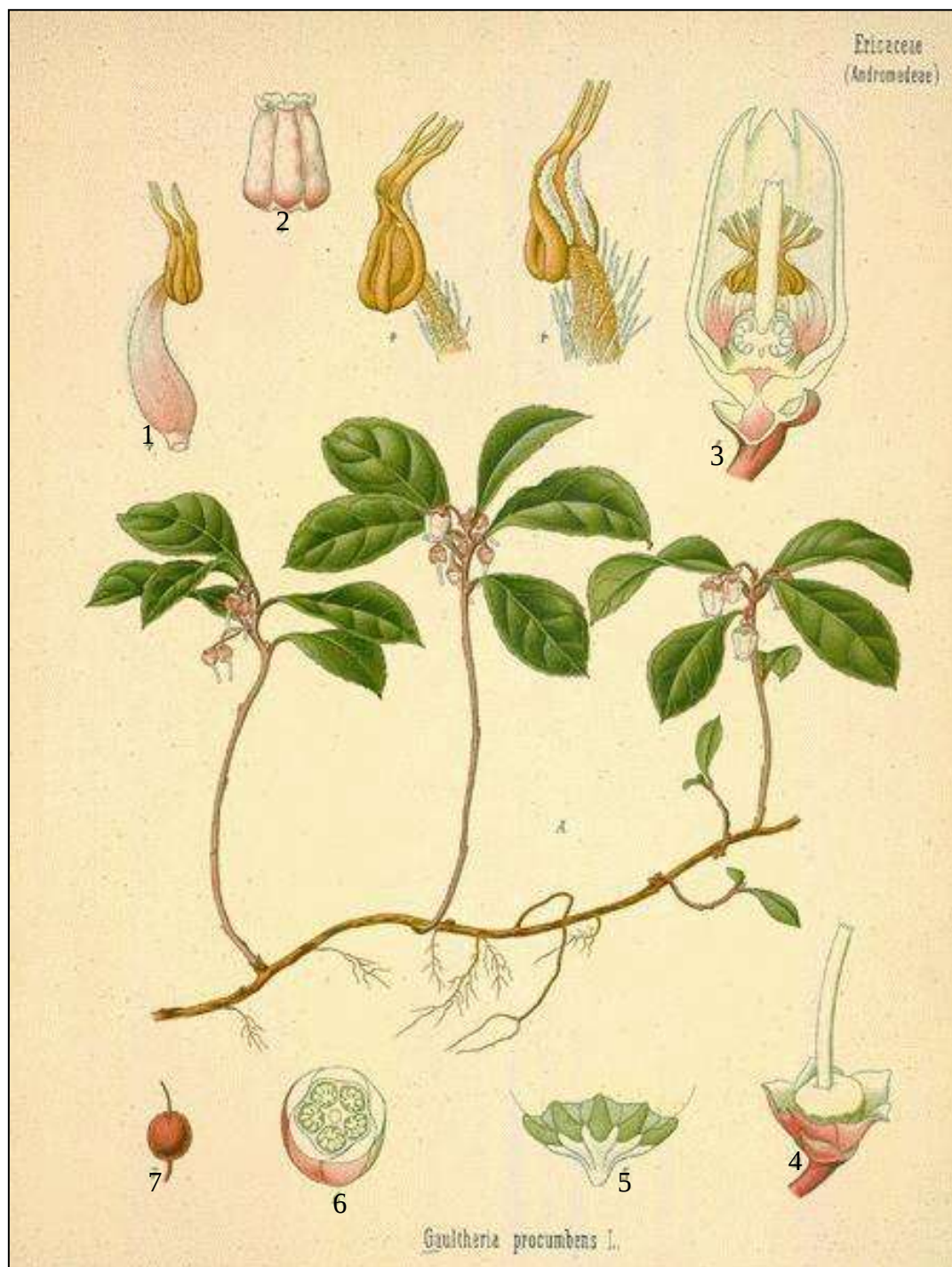


Figure 5 : Planche botanique de *Gaultheria procumbens* L. (www.botanical.com)

Légende :

1- Etamine

2- Corolle

3- Coupe longitudinale de fleur

4- Gynécée à ovaire supère et penta loculaire

5- Calice étalé

6- Coupe transversale de fruit

7- Fruit

II-1 Autres appellations :

L'espèce *Gaultheria procumbens* L. prend différents noms selon les pays, les régions, les ouvrages et l'époque. (**Gruenwald, Brendler, et al., 2000**)

Autres appellations :

- Wintergreen
- Checkerberry
- Deerberry
- Ground Berry
- Hillberry
- Partridge Berry
- Boxberry
- Eastern Teaberry
- Palommier, nom français retrouvé dans les vieux ouvrages
- Thé du canada
- Thé des montagnes
- Petit thé des bois

Ces trois dernières dénominations font référence à l'utilisation des feuilles en décoction, par les Inuits du Canada, en substitution au fameux thé de Chine.

II-2 Description générale :

C'est un sous-arbrisseau rampant, drageonnant qui pousse sur les sols humides, bois et marais acides et sableux dans les forêts d'Abiétacées du Canada mais aussi en Chine et dans les états du nord-est des Etats-Unis.

Gaultheria procumbens L. pousse très bien sur divers substrats, tourbe, sable, glaise sablonneuse, pourvu que le sol soit acide avec un pH entre 4 et 7. Elle croît en site humides, mais tolère des conditions d'humidité allant de sec à mal drainé.

Elle fait environ 15-20 cm de hauteur et forme parfois des tapis assez denses.



Figure 6 :

Aspect de tapis de *Gaultheria procumbens*

(**ariel.minilab.bdeb.qc.cal**)

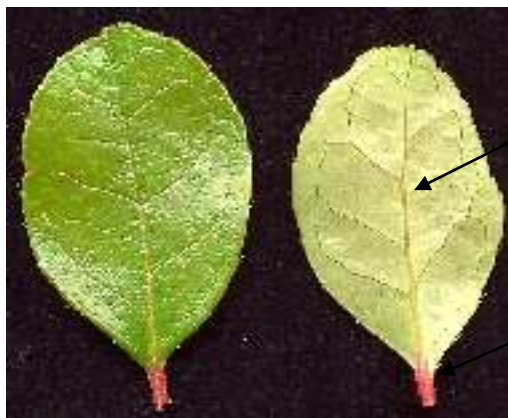
II-3 Les tiges :

Elles sont étalées, couchées, feuillées et s'élèvent sur un rhizome horizontal à seulement 10 ou 20 cm de hauteur.

II-4 Les feuilles :

Les feuilles sont :

- simples,
- regroupées à l'apex des tiges,
- alternes mais paraissant verticillées car elles sont réunies aux sommets des branches,
- non stipulées, et possèdent un court pétiole rouge.
- à limbe elliptique, lancéolée ou ovale, aux nervures pennées mesurant 4 cm de long et 2-3 cm de large, glabre, dur, coriace à bords légèrement recourbés en dessous et munis de dents espacées, chacune armée d'une petite griffe.
- vertes à l'état frais, à l'aspect luisant face visible et blanc face postérieure puis devenant rougeâtres en séchant sur le pied en hiver. (*Drot-saunier, 1985*)



Nervure pennée

Court pétiole rouge

Figure 7 : Aspect luisant face visible et blanc face postérieure (*ariel.minilab.bdeb.qc.ca*)

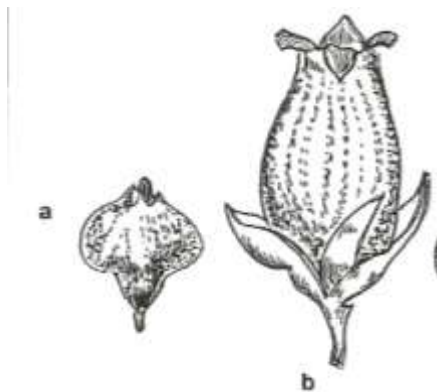


Figure 8 : Aspect rouge en hiver
(*ariel.minilab.bdeb.qc.ca*)

II-5 Les fleurs :

Les fleurs (figure 10) sont :

- solitaires ou réunies par 3 ou 5, en grappe terminale sous les feuilles,
- blanches avec un soupçon de rose,
- épanouies au printemps,
- hermaphrodites, actinomorpes (ou régulières) et pentamères avec:
 - un périanthe défini par :
 - un calice accrescent et persistant, formé de 5 sépales lancéolés, soudés entre eux,
 - une corolle gamopétale urcéolée à 5 pétales concrescents entre eux, d'un rouge plus ou moins vif. Cette corolle est caractérisée d'urcéolée par la disposition des pétales, soudés ensemble en affectant globalement la forme d'un grelot (figure 9) (**Drot-saunier, 1985**)



Le caractère urcéolé de la corolle est ici illustré par deux autres espèces de la famille des Ericacées, la corolle de *Vaccinium myrtillus* en a et celle d'*Erica cinerea* en b.

Figure 9 : Illustration du caractère urcéolé d'une corolle (**Boullard, 1997**)

- 10 étamines disposées en deux verticilles, avec des anthères biloculaires déhiscents par le sommet,
- un gynécée constitué par 5 carpelles fermés, concrescents et un ovaire supère, penta loculaire, renfermant de nombreux ovules. (**Drot-saunier, 1985**)

A partir de cette description, nous pouvons établir la formule florale de *Gaultheria procumbens* L.

$$\text{Formule florale : } \overline{5S} + \overline{5P} + (5+5) E + \underline{5C}$$



Figure 10 : Aspect général des fleurs de *Gaultheria procumbens* L.
(ariel.minilab.bdeb.qc.ca)

II-6 Les fruits :

Les fruits secs sont décrits comme une fausse baie, ou plutôt une capsule globuleuse, bacciforme, à déhiscence loculicide et entourés par un calice charnu. Ils suivent bien évidemment la floraison du printemps et sont ronds, luisants et rouges vifs à complète maturité. Ils mesurent environ 5mm de diamètre et, comme les fleurs, pendent sous les feuilles. Les fruits sont comestibles. (**Drot-saunier, 1985**)



Figure 11 : Aspect des fruits
(ariel.minilab.bdeb.qc.ca)

II-7 Type de Pollinisation :

Gaultheria procumbens L. est une plante entomophile ; elle fait intervenir les insectes pour la dissémination du pollen par opposition à la dissémination anémophile qui est faite par le vent. (www.tela.botanica).

III Type biologique selon Raunkier :

La Gaulthérie appartient aux Chaméphytes frutescents. (www.tela.botanica)

Selon la taille d'un végétal, de là où sont les bourgeons, on peut classer les végétaux en grands types biologiques. Ces types ont été définis par Raunkiaer (originaire de l'Europe du Nord).

RAUNKIER définit les types biologiques en combinant les contraintes majeures de l'environnement. La méthode s'appuie principalement sur l'adaptation de la plante à la saison défavorable et met l'accent sur la position des bourgeons hibernants par rapport à la surface du sol, en s'efforçant de classer ensemble les plantes de formes semblables.

La neige est une protection pour les bourgeons contre le gel. Ces plantes ainsi protégées, vont différer des non-protégées. On a donc des différences qui permettent de classer ces végétaux en divers types écologiques

Les chaméphytes (comme la myrtille) sont des végétaux ligneux, vivaces dont la hauteur n'excède pas 50 centimètres

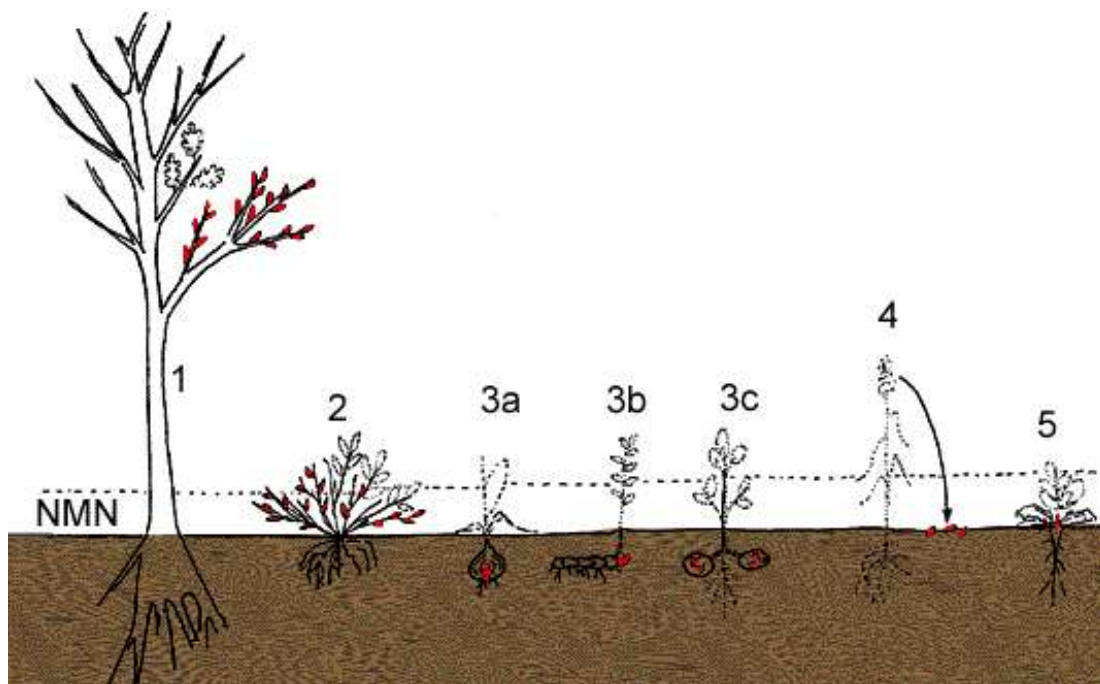


Figure 12 : Classification des types biologiques de Raunkiaer (www.bioeco.free.fr)

1 : phanérophYTE, les feuilles tombent ou non et les zones les plus sensibles (méristèmes) sont protégées par des structures temporaires de résistance : les bourgeons. 2 : chaméphyte (chamaephyte), les feuilles tombent ou non, les bourgeons les plus bas bénéficient de la protection de la neige (NMN : niveau moyen de la neige). 3 : cryptophyte (géophyte), ces plantes passent la période froide protégées par le sol, la partie aérienne meurt. 3a : c. à bulbe. 3b : c. à rhizome. 3c : c. à tubercule. 4 : thérophyte, (plantes annuelles) ces plantes passent l'hiver à l'état de graine, l'ensemble de la plante meurt. 5 : hémicryptophyte, stratégie mixte qui combine celle des géophytes et des chaméphytes.

IV Quelques mots sur sa culture :

Cultivé dans nos jardins, l'arbuste se plaît dans les plates-bandes de terre de bruyère, exposés au nord. Ils fleurissent principalement au printemps.

La multiplication se fait par ses graines. Il faut les semer peu après la récolte ; sinon elles ne lèveront que la seconde ou la troisième année, à six pouces de distance. Les plants qu'elles fournissent, doivent être humectés par des arrosages fréquents en été. Deux ans après, les pieds seront assez forts pour être mis en place. Cette plante craint plus la chaleur que le froid. On la tient en touffes épaisses pour lui donner plus d'apparences.

(Levrault, 1820)

V Autres espèces du genre *Gaultheria* :

Gaultheria shallon :



Arbrisseau, chargé de rameaux glabres, cylindriques, verruqueux, pubescents et ferrugineux dans leur jeunesse.

Feuilles, alternes, à peine pétiolées, ovales et longues, coriaces, glabres à leurs deux faces.

Fleurs blanches, unilatérales, rougeâtres, pubescentes ; disposées en grappes simples, axillaires et terminales.

Fruit : baie charnue, purpurine, presque globuleuse, hérissée.

Localisation : croissance sur les bords de la rivière Columba, dans l'Amérique septentrionale.

(Levrault, 1820)

Figure 13 : Photo de *Gaultheria shallon*

(www.jardindupivert)

Gaultheria erecta (Gaulthérie droite)

Espèce originaire du Pérou, c'est un arbrisseau velu, très rameux, glanduleux et visqueux, particulièrement sur les jeunes pousses et les grappes de fleurs : les rameaux sont garnis à leur base d'écailles d'un rouge vif et de feuilles pétiolées, ovales, presque glabres, un peu blanches, parsemées souvent de poils ferrugineux. Les fleurs sont disposées en grappes droites, solitaires. Le fruit est une capsule globuleuse, à cinq loges. (Levrault, 1820)



Figure 14 : Photo de *Gaultheria erecta*
(www.sbs.utexas.edu/quedensley/Gaultheria)

Gaultheria fragrantissima Wallish :

Autre espèce du genre *Gaultheria* et proche de *Gaultheria procumbens* L., elle est également appelée « fragrant wintergreen » ou « Indian wintergreen ». *Gaultheria fragrantissima* se localise principalement sur les pentes rocheuses des forêts du Népal entre 1200 et 2600 m d'altitude mais également au nord de l'Inde, au Sri-Lanka et au Myanmar. C'est un petit arbuste de 2 à 3m de haut, c'est-à-dire plus grand que *Gaultheria procumbens* L.. Ses feuilles longues de 3 à 13 cm et larges de 1,5 à 5 cm, de couleur vertes, sont obovales, lancéolées, acuminées, coriaces. Les fleurs en forme de clochettes sont blanches, épanouies de mars à juillet et parfumées. Les fruits, violacés et bleus à maturité sont présents d'octobre à décembre. La propagation se fait par les graines. (**Manhandar, 2002 ; Panda 2005**)

Il existe d'autres espèces de Gaulthéries offrant un intérêt ornemental par leur feuillage persistant et la beauté de leurs inflorescences et infrutescences. Toutes sont calcifuges. Citons tout particulièrement les *G.antipoda*, néo-zélandaise, *G.shallon*, nord-américaine et les *G.sinensis* et *trichiphylla* extrêmes orientales. (**Boullard., 1997**)

PARTIE II :

Parties utilisées de *Gaultheria procumbens L.* et composition de l'huile essentielle

I Parties de la plante utilisée :

Seuls les fruits et les fleurs de *Gaultheria procumbens* L. présentent un intérêt ; culinaire et nutritif pour les fruits et médical pour les feuilles.

I-1 Les fruits :

Les fruits, de saveur sucrées, sont comestibles et servaient de nourriture aux Amérindiens. Ils étaient notamment inclus dans des tartes. (**Duke, 1986**)

Nous leur accordons également des propriétés anti-oxydantes, via leur concentration en composés polyphénoliques. Cette composition sera dépendante de l'état de maturité du fruit. A l'inverse, ils présentent également de fortes concentrations en oligoéléments (principalement calcium mais aussi magnésium, fer, cuivre) qui ne dépendent pas du stade de maturation du fruit. (**Pliszka et al, 2009**)

I-2 Les feuilles :

Ce sont les feuilles qui constituent la drogue de cette plante, sous forme :

- de décoction
- d'huile essentielle

L'huile essentielle constituera le principal objet de cette thèse et sera donc développée par la suite.

Outre l'huile essentielle, les feuilles renferment : (**Drot-Saunier, 1985**)

- une enzyme : la gaulthérase
- des mucilages
- des tanins
- des matières résineuses
- 4 hétérosides : arbutoside, ou arbutine, dédoublable en hydroquinol et glucose
 - Méthylarbutoside, dérivé méthylé du précédent
 - Ericoline, dédoublable en ericinol et glucose
 - Monotropitoside, dédoublable en salicylate de méthyle et primevérose

Ces feuilles ont fait l'objet de nombreuses utilisations dans les pays hôtes de la plante, notamment au Canada et aux Etats-Unis. On retrouve ces utilisations dans de très anciens ouvrages.

La principale utilisation connue est celle des Inuits du Canada qui employaient ces feuilles sous forme de décoction, appelée « thé du Canada », « petit thé des bois » ou encore « thé de Terre-neuve », d'où les différents noms donnés à la plante. Ce thé était utilisé comme succédané au fameux thé de Chine. **(Dorvault, 1995)**

De nombreuses autres propriétés sont attribuées aux feuilles :

- astringentes et antidiarrhéiques,
- stimulantes,
- antiseptiques,
- carminatives,
- stomachiques,
- diurétiques,
- emménagogues,
- galactagogues.

(Duke, 1986)

Certaines de ces propriétés peuvent être expliquées par la composition précédemment étudiée : l'arbutoside et son dérivé méthylé pouvant expliquer les propriétés diurétiques, les tanins expliquant les propriétés astringentes et antidiarrhéiques.

De vieux ouvrages font traces de certaines formules incorporant *Gaultheria procumbens* L., telles la « potion » suivante contre les diarrhées :

- 5gr d'extrait fluide de *Gaultheria procumbens* L. (poids égal avec de l'alcool à 60°),
- 30gr d'alcoolat de *Melissa officinalis*,
- 50gr de sirop de ratanhia,
- Eau de menthe QSP 150gr. **(Boulanger-Dausse & Cie, 1909)**

Ou, la « tisane américaine , sorte d'apozème et de rob dépuratif et laxatif »: 5Kg d'extrait d'*Actaea racemosa (cimicifuga)*, 4Kg5 d'extrait d'*Aloe barbadensis*, 3Kg d'extrait d'*Iris verisolor*, 3Kg d'extrait de *Leptandra virginica*, 3Kg d'extrait de *Stillingia sylvatica*, 3Kg d'extrait de *Juglans cinera*, 3Kg d'extrait de *Taraxacum dens-leonis*, 3Kg d'extrait de *Phytolacca decandra*, 2Kg d'extrait de *Gaultheria procumbens* L., 2Kg d'extrait de *Podophyllum peltatum*, 1Kg d'extrait de *Gentiana lutea*, 1Kg d'extrait de *Citrullus colocynthis*, 750Mg de poudre de *Capsicum*, 5Kg de poudre de *Sassafras*, 5Kg 968 de chlorure de sodium, 14Kg 200 d'acide borique cristallisé, 22Kg 200 de glycérine pure et 1080 litres de sirop simple. **(Cerbelaud, 1920)**

D'autres anecdotes sont encore citées :

- « si les enfants mâchaient les feuilles pendant six semaines, ils devaient être protégés contre les caries »,
- Ou, les guides algonquins qui mâchaient les feuilles pour améliorer leurs respirations pendant la chasse. (***Duke, 1986***)

II Définition de l'huile essentielle :

II-1 Définition de la Pharmacopée européenne :

Une huile essentielle est « un produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécaniquement approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition. La matière première végétale peut être fraîche, flétrie, sèche, entière, contusée ou pulvérisée, à l'exception des fruits du genre citrus qui sont toujours à l'état frais. » (***Pharmacopée européenne 6^{ème} édition***)

Cette définition est restrictive ; elle exclut aussi bien les produits obtenus par extraction à l'aide de solvants que ceux obtenus par tout autre procédé (gaz sous pression, enfleurage). Ceux-ci occupent tout de même une place considérable sur les marchés de la pharmacie, des produits d'hygiène et de l'industrie cosmétique, de la parfumerie, ainsi que de nombreux secteurs de l'agro-alimentaire.

Les huiles essentielles, ou essences aromatiques végétales, sont encore définies comme des substances odorantes, volatiles, huileuses donc de nature lipophiles et hydrophobes, totalement solubles dans les alcools, l'éther et dans les huiles végétales et minérales. Lorsqu'elles sont pures et naturelles, elles ne contiennent aucun corps gras : elles sont uniquement constituées de molécules aromatiques volatiles.

II-2 Critères qualitatifs de l'huile essentielle de Gaulthérie couchée

II-2-1 Notion de spécification botanique :

La dénomination de l'espèce botanique et de la variété de la plante distillée selon l'usage de la Nomenclature Binomiale Internationale : ***Gaultheria procumbens L. ou gaulthérie couchée.***

La connaissance des familles, des genres, des espèces botaniques est importante et évidente dans le cadre de l'aromathérapie afin d'éviter toute erreur d'emploi. Par exemple, la confusion entre les deux espèces de sauge (*Salvia officinalis* et *Salvia sclarea*) peut devenir gravissime. En effet l'huile essentielle extraite de la seconde est particulièrement neurotoxique par voie orale alors que l'autre ne l'est pas aux doses physiologiques. On comprend alors le risque d'utiliser l'une à la place de l'autre.

Concernant le genre *Gaultheria*, il existe différentes espèces, comme on a pu le voir précédemment. L'huile essentielle de *Gaultheria fragrantissima* présente également un intérêt en aromathérapie.

II-2-2 Notion de chémotype :

Le chémotype, molécule chimique majoritaire de la plante de Gaulthérie couchée :

Salicylate de méthyle.

Les composants aromatiques d'une plante ne sont pas immuables ; ils varient en fonction de divers facteurs externes comme l'ensoleillement, la nature et la composition du sol... Ainsi, deux plantes identiques peuvent sécréter des essences dont les différences sont plus ou moins importantes.

On parle alors pour différencier les huiles essentielles extraites de chacune de ces plantes de chémotype, mot dérivé de « chimiotype » signifiant tout simplement type chimique.

Ainsi M. Baudoux, pharmacien aromatalogue et le Docteur Zhiri, définissent le chémotype dans leur ouvrage comme une forme de classification chimique, biologique et botanique désignant la molécule aromatique majoritairement présente dans une huile essentielle. Cette classification dépend des facteurs liés directement aux conditions de vie spécifique de la plante à savoir le pays, le climat, le sol, l'exposition des végétaux, les facteurs phytosociologiques et la période de récolte.

On comprend aisément que cette notion de chémotype est fondamentale en aromathérapie car elle détermine les propriétés chimiques ou biologiques d'une huile essentielle.

Exemple : le thym

Pour une même espèce de thym, à savoir *Thymus vulgaris*, existent différents chémotypes et donc différentes propriétés en découlent :

Huile essentielle à *thymol* → antiseptiques majeurs

Huile essentielle à *thujanol* → bactéricides, virucides, neurotoniques

Huile essentielle à *terpinéol* → hémolytiques

Concernant notre huile essentielle de Gaulthérie, un seul chémotype existe : celui à salicylate de méthyle.

Il est donc indispensable d'ajouter à la notion d'espèce botanique celle de race chimique ou chémotype. On parle alors d'huiles essentielles chémotypées HECT.

II-2-3 Origine géographique de la plante :

L'origine géographique de la plante aromatique est ici la Chine, mais pourrait très bien être le Canada, où la plante croît en abondance.

Concernant les différents documents mis à disposition, toutes les huiles essentielles sont réalisées à partir de matières premières cultivées en Chine. On sait également que la gaulthérie couchée pourrait très bien être originaire du Canada ou des Etats-unis. Le pays hôte est important et permet également d'éviter de nombreuses confusions notamment avec l'huile essentielle d'une autre espèce du même genre, *Gaultheria fragrantissima* autochtone au Népal.

II-2-4 Organes producteurs de l'huile essentielle :

L'huile essentielle de Gaulthérie est présente dans les **feuilles** comme nous l'avons déjà précisé.

La composition biochimique des HECT varie selon l'organe de la plante distillée. La précision de celui-ci est importante, surtout pour les huiles essentielles obtenues à partir de la même espèce mais de parties différentes, car le chémotype sera différent et l'utilisation également. C'est le cas par exemple pour l'espèce *Citrus aurantium ssp amara*, pour laquelle il existe trois HECT différentes, comme le décrit le tableau ci-après.

Tableau 3 : Récapitulatif des différentes huiles essentielles pour le *Citrus aurantium ssp amara* (**Zhiri, Baudoux, 2008**)

Nom utilisé	Partie de la plante utilisée	Molécules principales
Néroli	Fleur	Linalol, acétate de linalyle
Petit grain bigaradier	Feuille	Linalol, trans nérodiol
Oranger amer	Zeste, par expression	Limonène

II-2-5 Mode d'obtention de l'huile essentielle :

L'huile est obtenue par **distillation à la vapeur d'eau** des feuilles.

II-2-5-1 Introduction au mode d'obtention :

La définition des huiles essentielles de la pharmacopée européenne, citée au début de cette partie II sur l'étude de l'huile essentielle de gaulthérie couchée, mentionne uniquement deux procédés pour l'obtention des huiles :

- l'expression, qui consiste à briser les poches schizolysigènes des zestes frais d'agrumes (plantes du genre *Citrus*), à froid, pour en recueillir les essences.
(**Raymond, 2005**)
- la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, méthode utilisée pour notre huile essentielle étudiée.

II-2-5-2 Introduction à la distillation :

Cette méthode, connue depuis le XIII^e siècle, est un procédé utilisant l'entraînement des substances aromatiques grâce à la vapeur d'eau. La distillation directe (sans eau) est impraticable car elle doit avoir lieu à une température élevée ; surchauffée, la plante fournit des produits de pyrogénéation nocifs pour les êtres vivants.

Chauffées dans une même enceinte, deux substances peu ou non miscibles émettent des vapeurs indépendantes l'une de l'autre ; les tensions de vapeurs s'associent alors pour vaincre la pression qui, s'exerçant à la surface du liquide, s'oppose à leur ascension. Par conséquent, l'ébullition simultanée de deux substances insolubles l'une de l'autre se produit à une température inférieure au point d'ébullition de la substance la plus volatile.

Ainsi, eau et essences végétales distillent simultanément à une température inférieure à 100 °C sous pression atmosphérique normale. En conséquence, les principes aromatiques ne subissent pas d'altérations trop profondes et ne se chargent pas en produits pyrogénés nocifs pour l'homme. (*Franchomme et al, 2001*)

L'hydrodistillation consiste à charger dans la cuve d'un alambic les substances végétales à traiter (fleurs, rameaux, herbes, racines, bois, écorces...) avec une quantité d'eau pouvant varier de deux à six fois la quantité de matières premières.

Le procédé appelé « distillation par entraînement à la vapeur d'eau » apporte une amélioration certaine sur la qualité des produits obtenus en minimisant les altérations hydrolytiques liées à un procédé traditionnel de distillation. L'installation comporte une chaudière à vapeur séparée de l'alambic. (*Raymond, 2005*)

I-2-5-3 Description de la méthode :

Les feuilles sont entassées dans une cuve, appelée « vase ». De la vapeur d'eau traverse la matière végétale, entraînant avec elle les essences qu'elle contient. La vapeur d'eau et les composés volatils montent dans une partie appelée « col de cygne » puis arrivent dans le serpentin. Le serpentin est un tube enroulé sur lui-même constitué de nombreuses spires qui augmentent la surface de contact avec l'eau froide. Le serpentin est plongé dans un vase réfrigérant rempli d'eau froide. A l'intérieur du serpentin, le mélange vapeur-essence se condense en refroidissant et retourne à l'état liquide. Ce mélange est recueilli par le « bec de corbin » à la sortie du réfrigérant, dans l'essencier ou vase florentin. Là, l'eau et l'huile essentielle vont se séparer.

Une petite subtilité apparaît ; en effet, l'huile essentielle de gaulthérie possède une densité supérieure à celle de l'eau, et donc sera sous la phase aqueuse. Il reste donc plus qu'à recueillir l'huile essentielle d'une part, et l'eau distillée de l'autre.

L'eau distillée dite aromatique par les traces de cette huile essentielle, est appelée hydrolat.

La distillation est un procédé délicat et, nécessite la maîtrise de certains paramètres tels que :

- le choix de l'alambic, en inox généralement,
- la pression ; la distillation des huiles essentielles étant souvent faite à basse pression entre 0,005 et 0,010 bars, afin qu'aucun risque de réoxydation n'existe.
- La durée, sous basse-pression, celle-ci est naturellement plus longue. Une distillation prolongée permet de recueillir l'ensemble des fractions dites de « tête » et « de queue ».

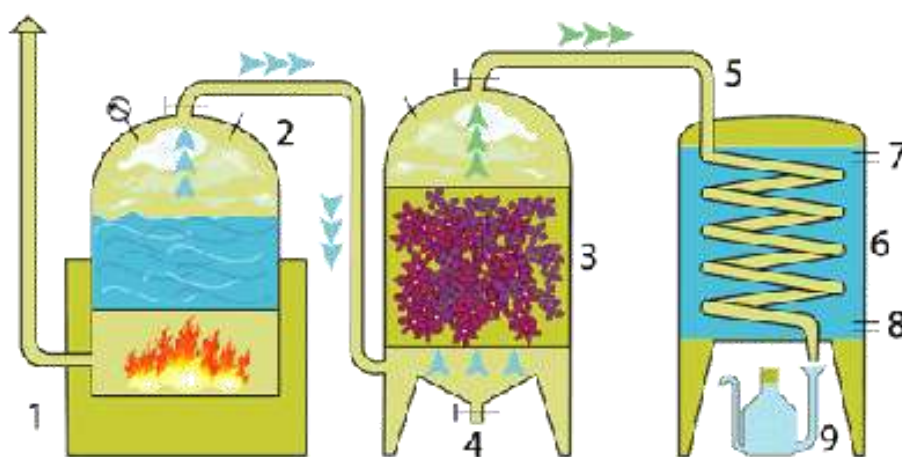


Figure 15 : Schéma de la méthode de distillation en général (www.labo.hévéea)

Légende :

1. Foyer
2. Chaudière
3. Vase à fleurs
4. Vidange de condensation
5. Col de cygne
6. Réfrigérant avec serpent
7. Sortie d'eau chaude
8. Arrivée d'eau froide
9. Essencier (vase florentin)

II-2-5-4 Rendement de la production de l'huile essentielle :

Les rendements en huiles essentielles sont variables d'une plante à l'autre. Plus le rendement sera faible, plus la quantité de plantes nécessaires sera grande et donc plus le prix de l'huile essentielle sera élevée. Nous savons tous que l'huile essentielle de rose de Damas est l'une des plus onéreuses ; ceci étant logique au vu de son rendement. (tableau 4)

Tableau 4 : Rendements de différentes huiles essentielles (*web ifrance.com*)

Pour 100 Kg de plantes fraiches :	Quantité d'huile essentielle obtenue à la distillation
<i>Eucalyptus globulus</i>	2 à 3 kilogrammes
<i>Lavandula angustifolia</i>	Env. 1 kilogramme
<i>Origanum majorana</i>	300 à 400 grammes
<i>Pelargonium asperum</i>	100 à 300 grammes
<i>Mélissa officinalis</i>	15 à 20 grammes
<i>Rosa damascena</i>	3 à 8 grammes

Concernant l'huile de Gaulthérie, le rendement est bon et explique le prix très abordable. Ils varient de **15 à 10%** pour **une durée moyenne de distillation de 5 à 6 heures**. **Cent kilogrammes** de rameaux feuillés fourniront **1,5 à 2 Litres** d'huile essentielle. (**Aromanews, Gaultheria procumbens, N°17**)

II-2-6 Bilan de ces caractères physico-chimiques :

Ainsi, à partir de ces différents éléments on peut éditer une sorte de « fiche d'identité » de l'huile essentielle.

Tableau 5 : « Fiche d'identité » de l'huile essentielle

Nom de la plante	<i>Gaultheria procumbens L.</i> ou gaulthérie couchée
Organe distillé	Les feuilles
Chémotype	Salicylate de méthyle
Moyens d'obtention	Distillation par entraînement à la vapeur d'eau
Origine géographique	Chine

Ces différents paramètres doivent se retrouver et être identifiables facilement sur le flaconnage des huiles essentielles pour éviter toute confusion.



Figure 16 : Exemple de conditionnement externe de l'huile essentielle

III Propriétés physicochimiques de l'huile essentielle :

III-1 Caractères organoleptiques :

- Aspect physique : l'huile essentielle de gaulthérie couchée est décrite comme un liquide limpide et très fluide.
- Couleur : selon les différents lots étudiés, l'huile oscille entre l'incolore ou le jaune très pâle.
- Odeur : l'odeur est caractéristique due à la présence de l'ester, le salicylate de méthyle. Elle est ressentie comme chaude et très aromatique. Cette odeur se retrouve dans certaines pommades.

III-2 Analyse physique :

Le tableau ci-dessous, reprend les différentes valeurs des 10 lots de *Gaulthérie procumbens L.* étudiés, concernant la densité, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire et la miscibilité à l'alcool. Les bulletins d'analyses de ces dix lots différents sont joints en annexes.

Tableau 6 : Mesures physiques de dix lots de *Gaultheria procumbens L.* à partir des bulletins d'analyse *Pranarom International (annexe 2)*

Mesures	GPL1	GPL2	GPL3	GPL4	GPL5	GPL6	GPL7	GPL8	GPL9	GPL10
Densité à 20°C	1,177	1,175	1,182	1,184	1,183	1,180	1,183	1,183	1,182	1,182
Densité à 15°C	1,181	1,179	1,186	1,188	1,187	1,184	1,187	1,187	1,186	1,186
Indice de réfraction à 20°C	1,5358	1,5351	1,5358	1,5358	1,5362	1,5360	1,5359	1,5366	1,5363	1,5367
Pouvoir rotatoire à 20°C	-0,25°	-1°	+0,5°	0°	0°	0°	+0,5	-0,25°	0°	0°
Miscibilité à l'éthanol à 80% (nb vol d'alcool/1 vol d'H.E)	4	5	4	3,4	2,4	2,1	2,7	2,3	2	2,1

- Densité : c'est le poids d'un litre d'huile essentielle.

$$D_{20/20} = 1,177 \text{ à } 1,184 \text{ g par cm}^3.$$

Elle est donc supérieure à celle de l'eau et c'est d'ailleurs une spécificité de l'huile essentielle de gaulthérie. En effet, généralement la densité des huiles essentielles est inférieure à celle de l'eau ($D=1$), sauf pour les HE de cannelle, de girofle et de gaulthérie ; la densité de l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. étant la plus élevée. (**Duraffourd, 1999**)

Il est important de prendre en compte ce paramètre lors de la distillation de l'huile essentielle et notamment lors de la phase de recueil de l'huile.

- Indice de réfraction de la lumière : cet indice est basé sur la propriété des liquides de dévier un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans ce liquide.

$$n_{D20} = 1,535 \text{ à } 1,536$$

Mesure de l'indice de réfraction (Pranarom International)

- Réfractomètre d'Abbe, permettant la lecture d'indice de réfraction situé entre 1.300 0 et 1.700 0 avec une précision de 0.000 2, thermostaté par circulation de fluide.
- Température d'utilisation de 20 °C +/- 0.2 °C. Suivant la consistance des huiles, la mesure peut être faite à 25 ou 30 °C avec une correction de mesure.
- Volume utilisé : 0.02 ml.
- Source lumineuse : ampoule au tungstène

- Pouvoir rotatoire : certains liquides traversés par une radiation lumineuse ont la propriété de dévier cette radiation, vers la gauche (lévogyre) ou vers la droite (dextrogyre). Ce pouvoir est rencontré lorsqu'une molécule renferme un carbone asymétrique (les 4 valences de ce carbone étant saturé par 4 atomes) : loi de Le Bel et Van't Hoff. Ce pouvoir, évalué grâce au polarimètre, permet, entre autres, de détecter une origine synthétique à certaines molécules aromatiques ; le pouvoir rotatoire étant l'apanage des molécules naturelles. (**Franchomme et al, 2001**).

C'est une constante définissant chaque huile essentielle.

- Concernant l'huile essentielle de gaulthérie, cette valeur oscille entre -1,00° et +0,5°, selon les différents lots étudiés. Cette valeur n'est pas constante, simplement dû au fait que la molécule de salicylate de méthyle ne possède pas de carbone asymétrique. Cette mesure ne peut donc pas être retenue pour identifier l'huile essentielle.

$$\alpha^{20}_D = + 0,5 \text{ à } - 1,00.$$

Exemple de polarimètre et de Mesure du pouvoir rotatoire (Pranarom international)

Polarimètre PO 400 de type Mitscherlich avec tubes de mesure de 100 et 200 mm.

Tube utilisé : 100 mm.

Les mesures sont effectuées à une température de 20 °C.

Pour des échantillons d'huiles essentielles colorées, on utilise de l'éthanol à 95 % comme solvant.

Pour une dilution au dixième, la prise d'échantillon en huile est de 1 ml pour 9 ml d'éthanol. Si la mesure n'est toujours pas possible, on refait une dilution au 1/20, voire plus suivant la coloration.

Le calcul du pouvoir rotatoire sera donc :

$$\text{Pouvoir rotatoire} = \text{Lecture effectuée en } ^\circ / \text{ dilution.}$$

Concernant l'analyse du pouvoir rotatoire, nous utilisons effectivement la même formule que la pharmacopée européenne.

Le calcul du pouvoir rotatoire spécifique est donné par la formule suivante :

Pouvoir rotatoire donné = pouvoir rotatoire lu / 1dm (longueur du tube en dm) / densité à 20°C.

- Solubilité dans l'alcool : toutes les huiles essentielles sont miscibles dans l'éthanol mais à des degrés divers. Un volume d'huile essentielle de gaulthérie couchée est soluble à 20°C dans 2 à 5 volumes d'alcool à 80 °C selon les lots.

La miscibilité à l'éthanol, d'après Pranarom International :

A l'aide d'une pipette de 10 ml, on place dans une éprouvette de 10 ml, 1 ml d'huile essentielle à 20 °C.

Puis on ajoute à l'aide d'une burette, un mélange hydro-éthanolique de titre alcoométrique déterminé par volume de 0.1 ml jusqu'à miscibilité complète en agitant énergiquement à chaque fois.

Lorsque le mélange est parfaitement limpide, on note le volume du mélange correspondant.

Si l'on n'obtient pas de solution limpide avec un mélange hydro-éthanolique, on utilise un mélange de titre alcoométrique immédiatement supérieur.

S'il se produit un trouble ou une opalescence avant l'addition complète, on note le volume avec lequel celui-ci disparaît.

IV Composition de l'huile essentielle :

La composition des huiles essentielles est généralement très complexe ; les substances entrant dans leurs compositions sont dites aromatiques en raison de leur caractère odoriférant.

D'ailleurs, M. Franchomme dans son ouvrage « l'aromathérapie exactement » classe les huiles essentielles en trois catégories selon leur teneur en molécules chimiques majoritaires :

- Les huiles essentielles dites mono-moléculaires, constituées presque exclusivement par une molécule
- Les huiles essentielles dites bi- ou tri-moléculaires, contenant deux ou trois molécules en quantité importante
- Enfin, les plus nombreuses, les huiles essentielles dites poly-moléculaires comportant, à côté de trois ou quatre molécules majoritaires et d'un certain nombre de minoritaires, une foison de constituants traces allant d'une à plusieurs centaines.

L'huile essentielle de gaulthérie couchée fait partie du premier groupe, au même titre que celle de *Mentha pulegium* ou menthe pouliot (pulégone) et celle d'*Aniba rosaeodora* ou bois de rose (linalol).

Le constituant majoritaire est un ester, **le salicylate de méthyle**.

Cette huile a été décrite de différentes manières par le passé :

- Mr Cahours a reconnu en 1843, que l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens*, connue sous le nom d'essence de wintergreen, constitue l'acide méthylsalicylique (en fait le salicylate de méthyle). (**Wurtz, 1865**)
- Mme Rabate, dans sa thèse intitulée « contribution à l'étude chimique de la gaulthérie », en 1931, cite que ce même Cahours a montré que cette essence est constituée de 90% de salicylate de méthyle et de 10 % d'un hydrocarbure particulier auquel il a donné le nom de gaultherylène. En 1884, Petitgrew et en 1888, Power et Werbkke, ont caractérisé de nouveau cet hydrocarbure, mais il ne formerait que 0,3% de l'essence. Ce gaultherylène ne serait qu'un isomère de l'essence de thérébentine.

D'autres références rapportent que l'huile essentielle est constituée de 98 à 99% de salicylate de méthyle (**Duke, 1986**), d'autres encore que le salicylate de méthyle constitue les neuf dixièmes.

Le tableau suivant reprend les différents constituants de l'huile suivant leur temps de rétention au chromatographe et surtout selon leur pourcentage relatif ; ceci met en évidence l'importance du salicylate de méthyle dans l'essence.

Tableau 7 : Composition de l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. selon M. Baudoux (**Baudoux, 2008**)

Pics	Temps de rétention	Constituants	%
1	14,7	α -pinène	0,01
2	27,5	limonène	0,02
3	28,3	1,8-cinéole	0,10
4	41,3	3-hexen-1-ol	0,02
5	52,1	benzaldéhyde	0,01
6	52,6	linalol	0,07
7	55,8	cétone aliphatique	0,02
8	59,5	composé cycloterpénique oxygéné	0,03
9	63,1	α -terpinéol	0,03
10	69,1	Salicylate de méthyle	99,60
11	71,1	salicylate d'éthyle	0,04
12	74,5	méthyl-méthyléthyl-cyclohexanediène-dione	0,04
13	84,5	cétone aliphatique	0,01
14	90,3	eugénol	0,01
		TOTAL	100

La littérature décrit l'huile essentielle comme monomoléculaire, et ceci est vérifié au vu des différents bulletins d'analyse et profils chromatographiques étudiés par la suite.

Toutes les huiles essentielles ne sont pas décrites dans la pharmacopée européenne ; notamment celle de *Gaultheria procumbens* L. La composition précise de celle-ci ne peut être faite qu'uniquement par le biais de fiches d'analyse de certains laboratoires la commercialisant, ce qui va être fait ultérieurement. La seule composition précise de cette huile dans la littérature est visible uniquement dans le livre de D.Baudoux (tableau 7).

Méthode :

Afin d'étudier plus précisément la composition de l'huile essentielle, même si l'on sait qu'elle est constituée principalement de salicylate de méthyle, dix lots différents d'HE de gaulthérie ont été étudiés par le biais des fiches d'analyse d'un laboratoire la commercialisant, sachant qu'à chaque lot, son analyse.

Nous avons donc groupés les différents composés aromatiques dans un tableau selon leur appartenance à une fonction chimique. Les composés en gras sont ceux les plus fréquemment rencontrés et seront détaillés plus avant. (Tableau 8)

La méthode employée pour analyser la composition est la suivante : tous les composés aromatiques retrouvés sur les analyses des dix lots de Gaulthérie sont repris et classés selon leur fonction chimique. Pour chaque fonction, nous calculons le pourcentage de leur présence en effectuant une moyenne à partir des composés aromatiques appartenant à cette fonction. **(Bulletins d'analyses en annexe 2)**

Observations personnelles et résultats :

Outre le fait que l'huile essentielle soit principalement constituée de salicylate de méthyle à 99,37 %, l'étude de la composition permet de passer en revue les différentes fonctions chimiques retrouvées au sein des essences d'une part, et de mettre en évidence une composition très fluctuante en composés traces (0,63 %), d'autre part.

La composition qualitative et quantitative de l'huile varie selon les lots. Concernant le salicylate de méthyle, sa concentration est inférieure à 99 % sur un seul lot (96,42 % sur GPL2).

Les lots se différencient par la date de récolte de la plante et peut être par le sol, le type de culture, la méthode de récolte et la distillation ; ce qui peut expliquer les écarts entre les lots.

La suite décrit les composés traces les plus fréquents et les fonctions chimiques auxquels ils appartiennent

Tableau 8 : Composition qualitative et quantitative de l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. à partir des bulletins d'analyse *Pranarom International* (*annexe 2*)

ESTERS 99,4%	ester terpénique ester salicylique ester aromatique ester aliphatique Salicylate de méthyle (99,37 %) salicylate d'éthyle p-anisate de méthyle
MONOTERPENES 0,3%	α- pinène limonène p-cymène α - thuyène camphène β - pinène sabinène α - terpinène β - myrcène 3-carène
OXYDE TERPENIQUES <0,1%	1,8-cinéole cétone cycloterpénique carvone isomenthone fenchone menthone
ALCOOLS TERPENIQUES <0,1%	géraniol menthol 3-octanol 3-hexen-1-ol linalol α- terpinéol
CETONES <0,1%	cétone aliphatique
SESQUITERPENES <0,1%	β - caryophyllène sesquiterpène
PHENOLS AROMATIQUES <0,1%	eugénol phénol alcool benzylique
ETHER OXYDE <0,1%	safrole

IV-1 Les Monoterpènes :

Les terpènes sont les molécules les plus répandues dans les huiles essentielles. Sur le plan chimique, les terpènes sont constitués essentiellement de carbone et d'hydrogène. On distingue ensuite les mono-terpènes, les sesquiterpènes et les di-terpènes en fonction de l'importance du squelette carboné. Concernant les monoterpènes, le nombre d'atomes de carbone se chiffre à 10. (**Franchomme et al., 2001**). Ils ont une structure de base $C_{10}H_{16}$ et peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques. (**Grand, 2009**)

Dans les différents échantillons, on retrouve, même à concentration infime, fréquemment le limonène et l' α - pinène. Ces deux composants sont cycliques même bi-cycliques pour l' α - pinène; le limonène bi-insaturé et l' α - pinène mono-insaturé.



Figure 17 : Structure du limonène
(fr.wikipedia.org/wiki/Limonène)

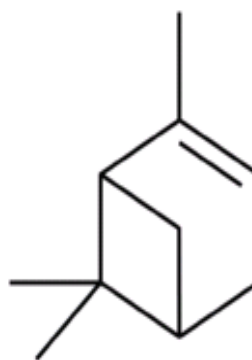


Figure 18 : Structure de l' α - pinène
(fr.wikipedia.org/wiki/Alpha-pinène)

L' α -pinène, est utilisé pour ses propriétés antiseptiques et décongestionnantes ; les pinènes stimulent les glandes à mucine. On le retrouve à très forte concentration dans les huiles essentielles de genre Pinus, *Pinus sylvestris* (40%) par exemple ou *Pinus pinaster* (60%). (**Franchomme et al., 2001**)

Le limonène, est un très bon antiseptique atmosphérique, retrouvé dans les huiles obtenues à partir des zestes du genre Citrus, notamment utilisés comme antiseptiques aériens en diffusion ; *Citrus limon*, *Citrus sinensis* ou encore dans les zestes de *Citrus aurantium ssp amara*. (**Franchomme et al., 2001**)

IV-2 Les Oxydes Terpéniques :

Ils ont une structure de base de type $C_{10}H_{18}O$.

Ils peuvent être cycliques ou aliphatiques.

Ils ont une action stimulante sur les glandes exocrines en général et plus particulièrement sur celles du système respiratoire. Ce sont donc des fluidifiants des sécrétions bronchiques et à ce titre des expectorants et décongestionnants respiratoires. (**Grand, 2009**)

On retrouve fréquemment des traces de 1-8 cinéole (=eucalyptol) sur les profils chromatographiques de l'huile essentielle de gaulthérie. C'est l'oxyde terpénique le plus répandu. (**Grand, 2009**)

Il stimule les glandes mucines et augmentent les mouvements de l'épithélium cilié de l'arbre respiratoire : c'est un expectorant. (**Franchomme et al., 2001**)

On le trouve en grande quantité chez la famille des myrtacées, notamment *Eucalyptus radiata*, *Myrtus communis*, *Melaleuca quiquenervia*.

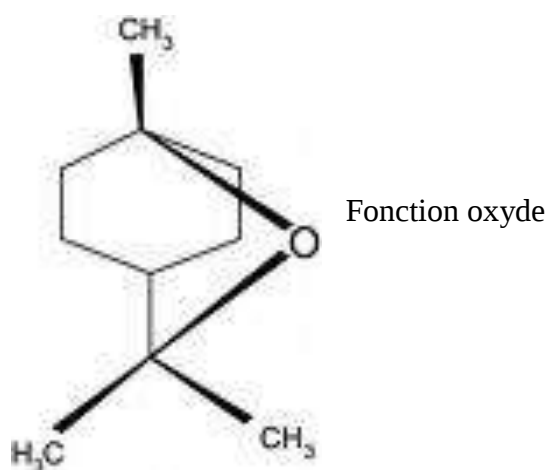


Figure 19 : Structure du 1,8- cinéole
(**Grand, 2009**)

IV-3 Les alcools terpéniques :

Les alcools terpéniques sont bien représentés dans l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L., en nombre de molécules (quatre sont souvent retrouvés sur les profils chromatographiques), mais leur pourcentage est très faible comme toutes les molécules n'appartenant pas à la fonction ester.

Ce sont des terpènes, mono ou sesquiterpènes, auxquels a été greffé un groupement hydroxyle, responsable des différentes propriétés. (**Franchomme et al., 2001**)

On distingue donc trois sous groupes selon l'importance du squelette carboné :

- monoterpénols, à partir d'un monoterpène
- sesquiterpénol, ou alcool sesquiterpénique
- di-terpénol, ou alcool di-terpénique

Ce sont des molécules anti-infectieuses (antibactériennes, antivirales et antifongiques). Ils sont également immunostimulants et toniques lymphatiques. (**Goeb, 2005**)

Le linalol et l' α -terpinéol sont très actifs sur les germes gram +. (**Grand, 2009**).

Ils sont tous deux de formule $C_{10}H_{18}O$, l'un est acyclique le linalol et l'autre cyclique, l' α -terpinéol. (**Franchomme et al., 2001**)

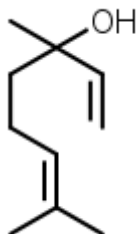


Figure 20 : Le linalol
(fr.academic.ru)

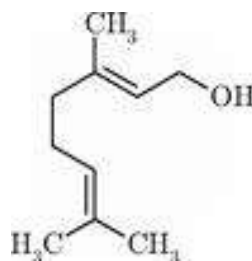


Figure 21 : Le géraniol
(www.aromacopa.com)

Toutes les huiles essentielles hydroxyliques ne présentent pas le même degré d'efficacité dans la lutte anti-infectieuse. Ils sont également dotés de propriétés toniques et stimulants généraux, d'action anesthésiante essentiellement le linalol, l' α -terpinéol et le géraniol (**Franchomme et al., 2001**)

On retrouve du linalol chez différentes familles mais notamment en forte concentration chez les Lauracées *Aniba rosaedra* (80-95%), *Aniba parviflora* (95%).

IV-4 Les phénols aromatiques :

De formule générale $C_{10}H_{13}OH$ ou C_9H_9OH , on distingue les phénols terpéniques et les phénols phenylpropanoïdiques.

L'eugénol fait partie des phénols dérivés du phénylpropane.

Cette famille est ici représentée par l'eugénol, molécule importante du clou de girofle.

Cette famille est très proche de celle des alcools terpéniques au niveau des propriétés. Ce sont les huiles essentielles ayant le plus large spectre anti-infectieux ; plus de 92% des bactéries pathogènes y sont sensibles. Les 8% représentent des formes résistantes, les bacilles pyocyaniques, dont l'existence doit être bien connue. (**Franchomme et al., 2001**)

L'eugénol est caractérisé de molécule mixte (fonction phénol + fonction éther), d'où des propriétés spasmolytiques en plus.

Cependant, les phénols sont légèrement agressifs pour la peau et les muqueuses. Ils présentent cependant une nette dermocausticité ainsi qu'une hépatotoxicité. (**Franchomme et al., 2001**)

L'eugénol, propénylphénol, est présent entre 70 et 85% dans l'huile essentielle de *Syzygium aromaticum* (clou de girofle). C'est un puissant inhibiteur de l'agrégation plaquettaire, mais également un anesthésique local et un anti-inflammatoire. Il est bien connu des dentistes, pour réaliser les pansements à l'eugénate, mélange d'huile et d'oxyde de zinc.

(**Bruneton, 1999**)

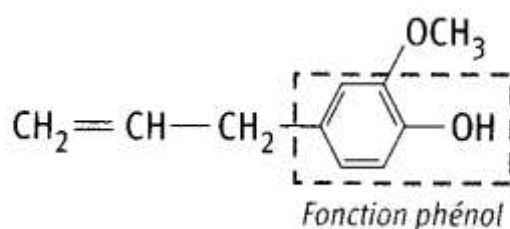


Figure 22 : Formule de l'eugénol
(www.edulyautey.org)

IV-5 Les esters :

Le salicylate de méthyle, constituant majoritaire à plus de 99% de l'huile essentielle de gaulthérie et responsable des propriétés et utilisations de celle-ci, sera développé dans la partie suivante.

Les esters constituent à eux seuls 99,4 % de la composition de l'huile.

On retrouve également sur tous les tracés, par opposition aux composés développés précédemment, un autre ester, le salicylate d'éthyle.

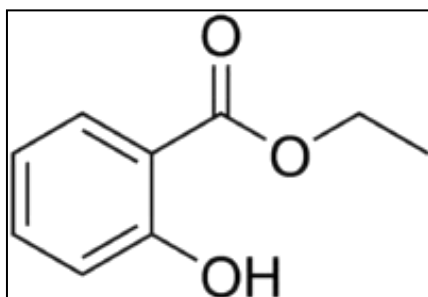


Figure 23 : Structure du salicylate d'éthyle

La seule différence avec l'ester majoritaire réside dans la présence d'un groupement éthyle (C_2H_5) au lieu d'un groupement méthyle (CH_3).

V Identification de l'huile essentielle:

Le principal constituant de l'huile essentielle est le salicylate de méthyle qui représente plus de 95 % de l'essence, 98,2% pour être plus précis et selon l'étude des dix lots de *Pranarom International*. Les dosages et principaux contrôles reposent donc sur ce constituant.

Le salicylate de méthyle est un composé produit industriellement en quantités importantes à un coût peu élevé. Nous allons voir, par la suite, si les méthodes d'identification permettent de s'assurer de la conformité du produit et plus particulièrement de son origine naturelle.

V-1 Chromatographie sur couche mince (CCM) :

V-1-1 Définition :

La chromatographie sur couche mince est une technique de séparation dans laquelle une phase stationnaire, constituée d'un matériau approprié, est répandue en une couche mince et uniforme sur un support (plaque) de verre, de métal ou de plastique. Des solutions d'analytes sont appliquées sur la plaque avant le développement. La séparation repose sur les mécanismes d'adsorption, de partage ou d'échange d'ions ou sur des combinaisons de ces mécanismes et elle s'effectue par migration (développement) de solutés (solutions d'analytes) dans un solvant ou un mélange de solvants approprié (phase mobile) à travers la couche mince (phase stationnaire). (*Pharmacopée européenne, 2008*)

V-1-2 Protocole :

Un certain nombre de mélanges de solvants ont été étudiés afin d'obtenir une migration optimale du salicylate de méthyle. A l'issue de ces essais, il s'avère que le couple acétate d'éthyle/toluène (20/80) permet une parfaite analyse. (*Devoge, 1990*)

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Solution à examiner : dissoudre 20 µl d'huile essentielle de gaulthérie dans 1 ml d'un mélange d'acétate d'éthyle/toluène.

Solution témoin : dissoudre 20 µl de salicylate de méthyle dans 1 ml d'un mélange d'acétate d'éthyle/toluène.

On dépose séparément sur la plaque 5 µl de chaque solution. On développe sur un parcours de 10 cm.

Après développement, un premier examen de la plaque sous UV à 254 nm est effectué révélant le salicylate de méthyle sous la forme d'une tache bleue.

Puis la plaque est séchée à l'air libre.

Pour révéler les taches, il faut pulvériser une solution d'acide phosphomolybdique/aldéhyde anisique/acide sulfurique sur la plaque. Et après avoir chauffé à l'étuve à 100-105° pendant 5 à 10 minutes, on examine immédiatement le chromatogramme à la lumière du jour.

(*Devoge, 1990*)

V-1-3 Résultats :

Le salicylate de méthyle apparaît sous la forme d'une tache marron dont le Rf est voisin de 0,80.

Le chromatogramme obtenu avec la solution à examiner doit présenter une bande semblable, quant à leur position et leur coloration, à la bande correspondant au salicylate de méthyle pur c'est-à-dire marron et un Rf voisin de 0,80. En plus de cette bande, doivent apparaître des petites taches témoignant la présence des diverses autres molécules aromatiques dans l'huile essentielle en quantités infimes.

Haut de la plaque	
	Une ou pas de bande bleue.
Une bande marron : le salicylate de méthyle	Une bande marron : le salicylate de méthyle
	Une ou pas de bande rose
Solution témoin	Solution à examiner

Figure 24 : Aperçu de la plaque de CCM obtenu avec l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. (Devoge, 1990)

La CCM ne permet pas de différencier directement salicylate de méthyle naturel et salicylate de méthyle de synthèse. C'est une technique rapide d'identification de l'ester présent. C'est également une technique de première approche susceptible de détecter la présence d'un ou plusieurs composés inhabituels de l'essence de wintergreen, et dont la nature pourrait être confirmée par la chromatographie gazeuse. (Devoge, 1990)

V-2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) :

V-2-1 Principe :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation reposant sur la distribution différentielle des espèces entre deux phases non miscibles, une phase stationnaire contenue dans une colonne et un gaz vecteur, comme phase mobile, qui traverse cette phase stationnaire. Elle est applicable aux substances, ou dérivés de substances, qui se volatilisent dans les conditions de température utilisées. (*Pharmacopée européenne, 2008*)

La séparation est basée sur la différence de coefficient de partage des molécules à séparer existant entre un gaz (phase mobile) et un solide poreux (phase stationnaire). Chaque constituant de l'essence va posséder un temps de rétention différent dans la colonne à chromatographie.

La CPG présente l'intérêt de confirmer les résultats de la CCM et d'identifier les composés secondaires, mais n'apporte pas d'information quant à l'origine de cet ester. Le couplage CPG/SM s'avère être particulièrement performant dans ce domaine. (*Devoge, 1990*)

La spectrométrie de masse (SM) est une technique d'identification des molécules. Les molécules bombardées par des électrons 70 eV, sont ionisées puis fragmentées. L'appareil mesure le rapport de la masse sur la charge des ions formés m/Z puis quantifie ces différents ions. Il donne un spectre de masse caractéristique de la molécule (carte d'identité). (www.aromanet.com)

V-2-2 Appareil utilisé :

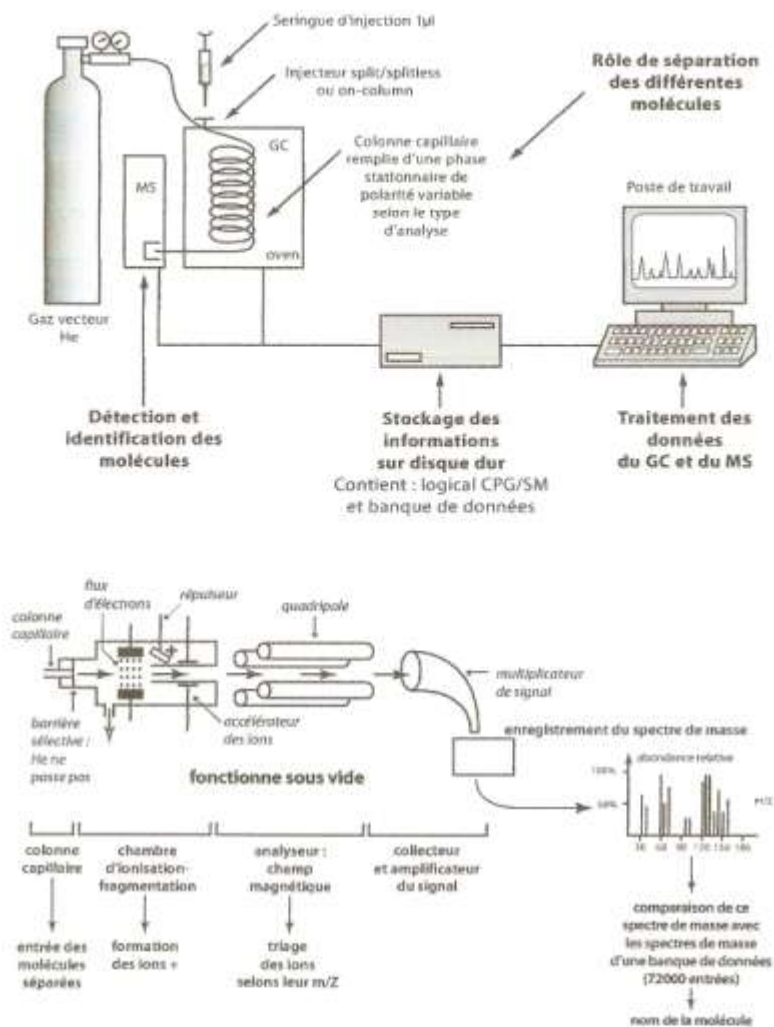


SCHÉMA DE FRAGMENTATION IONIQUE DES MOLÉCULES

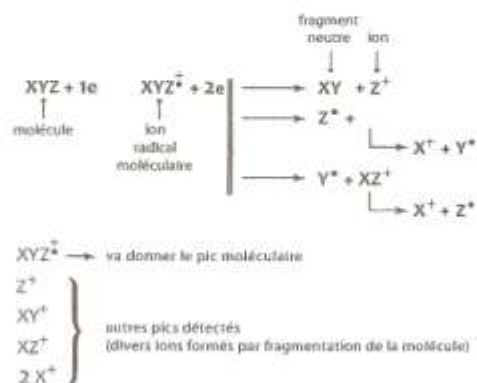


Figure 25 : Appareil utilisé pour la méthode de CPG/SM (www.aromanet.com)

V-2-3 Protocole :

- Protocole d'étalonnage pour les analyse GC / MS : normes afnor

(Pranarom International)

La méthode consiste dans la préparation d'une solution étalon composée de plusieurs molécules balayant des temps de rétention très différents, dans une proportion massique précise et de la passer sur la colonne dans les conditions opératoires habituelles. Les pourcentages calculés par l'intégration des surfaces doivent correspondre approximativement aux concentrations utilisées pour la préparation de la solution témoin.

Solution à examiner : l'huile essentielle de gaulthérie

Solution témoin : la solution témoin se compose de :

- alpha-Pinène
- 1,8-Cinéole
- 1-Hexanol
- Décanal
- Linalol
- Acétate de linalyle
- bêta-Caryophyllène
- Eugénol
- Salicylate de benzyle

Cette solution témoin se conserve plusieurs mois au réfrigérateur.

L'étalonnage se fait à chaque changement de colonne. (Cela varie entre 6 et 18 mois.)

- Conditions opératoires des analyses CPG/SM :

(Pranarom International)

Chromatographie en phase gazeuse :

- colonne capillaire de 60 m polaire INNOWAX, diamètre de 0.25 mm avec un film de 0.5 µ.
- Injection en mode split, d'un mélange liquide de 5 % d'H.E dans de l'hexane 99 % pour analyse.

- Gaz vecteur : hélium : 99,9995 de pureté. Débit 22 - 25 psig (150- 180 kpa). Rapport de fuite : 1/100.
- Température d'injecteur : 250 °C, température du détecteur : 280 °C.
- Programmation de T° : 6 mn à 50 °C, 2 °C/mn jusqu'à 250 °C puis 20 mn à 250 °C.
- Les calculs de % sont calculés sans facteur de correction.

Spectrographie de masse :

- Calibration automatique des masses par "autotuning".
- Gamme de masse de 30 à 350.
- Librairie NKS 75 000 spectres plus librairie aromatique personnelle

V-2-4 Résultats :

La méthode permet donc d'obtenir un tracé appelé chromatographe, où les différentes molécules aromatiques sortent selon leur affinité, et permet d'obtenir le pourcentage de chaque composé aromatique, si important pour l'étude de la composition mais également pour voir la présence de composés inattendus.

Exemple de profils chromatographiques obtenus :

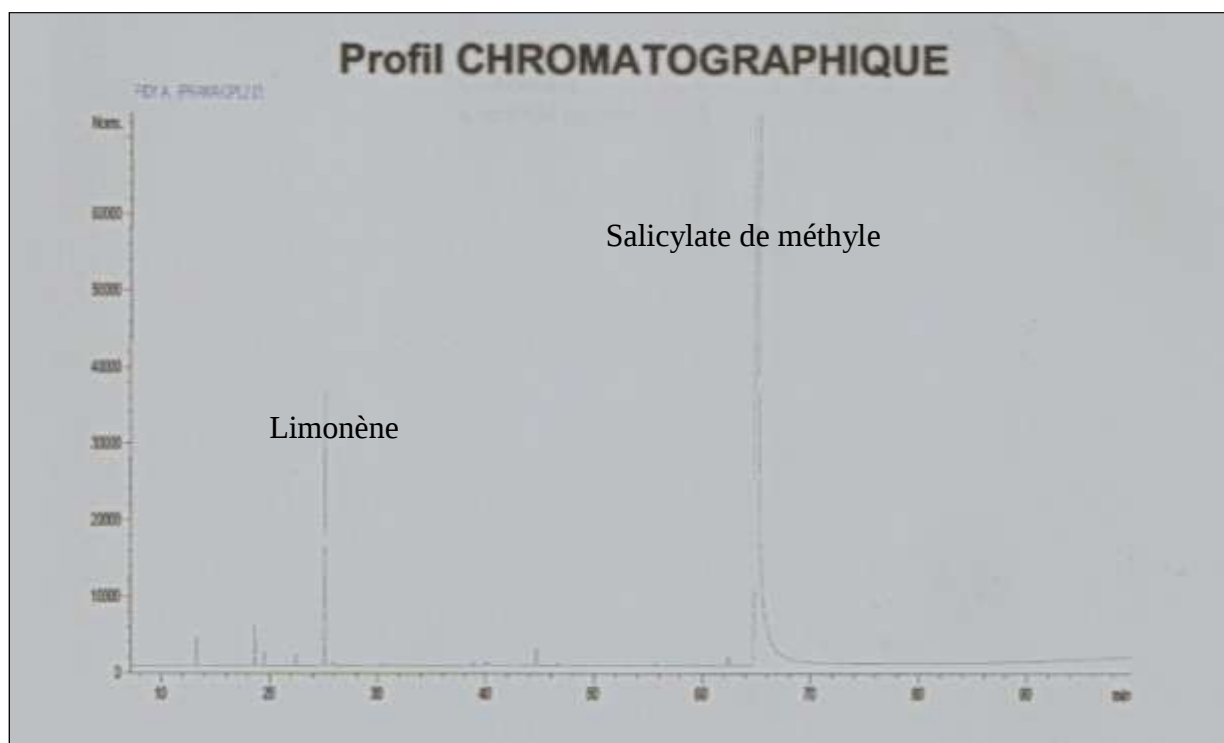


Figure 26 : Exemple de tracé chromatographique obtenu avec l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. de GPL 2 (**Bulletin d'analyse Pranarom de GPL2 en annexe 2**)

Le salicylate de méthyle commercial, comme toute molécule obtenue par voie de synthèse, est un composé certainement accompagné de traces d'impuretés (résultat de la synthèse chimique) dont la détection confirme une opération frauduleuse. Concernant l'essence de wintergreen, les études ont porté sur l'identification des traces d'impuretés dont la structure pourrait être un isomère de l'hydroxyphtalate de diméthyle. Cette impureté n'apparaît pas dans l'essence naturelle de wintergreen et peut jouer le rôle de traceur à l'égard du salicylate de méthyle synthétique. Le 5-hydroxy-méthyl-salicylate a pu être mis en évidence mais c'est un composé peu courant dont l'obtention commerciale, à l'état d'étalon CPG/SM s'avère problématique. (*Devoge, 1990*)

Finalement, le couplage CPG/SM, s'avère plus intéressant pour l'identification des composés minoritaires que pour détecter une origine synthétique à l'huile étudiée.

Les méthodes suivantes présentent l'avantage de détecter cette origine pas naturelle.

V-3 Test à l'acide sulfurique :

Pour distinguer l'essence naturelle de gaulthérie de celle de synthèse, très fréquente de nos jours, il suffit de traiter à égal volume, avec de l'acide sulfurique. Il se produit une élévation de température et une coloration allant du rose au rouge brun avec l'essence naturelle. A l'inverse, il se produit ni échauffement, ni coloration avec l'essence de synthèse.

(*Dorvault, 1995*)

V-4 Analyse au carbone 14 (*Devoge, 1990*)

Cette méthode est décrite succinctement par la suite, d'après les travaux de Mr Devoge, docteur en sciences spécialité chimie analytique, et ayant effectué un travail intitulé : « Contribution à l'analyse d'huiles essentielles et d'extraits végétaux participant à l'activité d'un médicament antirhumatismal », en relation avec le laboratoire Phytomedica pour la commercialisation d'Arthrogel, en 1990.

D'autre part, la commercialisation de salicylate de méthyle synthétique au titre d'essence de wintergreen naturelle est une opération fréquemment rencontrée sur le marché des huiles essentielles et difficilement contrôlable par des analyses simples du type CCM, CPG.

La composition étant très simple si l'on admet que l'huile est exclusivement constituée de salicylate de méthyle ; certains profils chromatographiques en témoignent. (**annexe 2**)

La méthode qui fait appel au dosage de l'activité du carbone 14, est actuellement la plus efficace en matière de détection des fraudes mais demeure onéreuse et donc très peu utilisée en pratique. (*Devoge, 1990*)

V-4-1 Pré-requis :

Dans la nature, nous rencontrons plusieurs isotopes du carbone, en particulier le carbone 12, le plus courant, et le carbone 14, radioactif et présent en très faible quantité (un atome de carbone 14 pour mille milliards d'atomes de carbone 12).

Le carbone 14 est formé à chaque instant dans la haute atmosphère par l'action du rayonnement cosmique sur l'azote (phénomène de transmutation). Le carbone 14 se combine avec de l'oxygène sous forme de gaz carbonique (CO₂). Simultanément, du carbone 14 disparaît du fait de sa radioactivité. Un équilibre « formation/disparition » s'est mis en place et le taux de C₁₄ par rapport au C₁₂ contenu dans l'atmosphère est constant. Parallèlement, les organismes vivants utilisent du gaz carbonique au cours de leur croissance, et par conséquent contiennent le même pourcentage de C₁₄/C₁₂ que l'atmosphère. Après leur mort, le C₁₄ se dégrade par la radioactivité et n'est pas remplacé. Connaissant le taux de C₁₄/C₁₂ initial de l'atmosphère et la vitesse de dégradation du C₁₄, la mesure du pourcentage du taux de C₁₄/C₁₂ résiduel dans un échantillon permet de calculer le temps écoulé depuis la mort de l'échantillon.

V-4-2 Principe de la méthode :

Pour plus de sensibilité de la méthode, il faut dans un premier temps transformé le CO₂ en benzène, riche en carbone (92%).

La détection est basée ensuite sur l'émission radioactive de rayon β^- du C₁₄ qui se désintègre selon le schéma suivant : $C_{14} \rightarrow N_{14} + \beta^-$

Avec une demi-vie de 5568 années à plus ou moins 30 ans.

L'échantillon étant de nature liquide, l'appareil de mesure est un compteur à scintillation. Il est nécessaire d'ajouter au benzène, un produit scintillant comme le diméthyl POPOP, qui va émettre une quantité de lumière proportionnelle à la radioactivité émise par le carbone 14.

Parallèlement, il faut effectuer une mesure sur du « benzène mort », c'est-à-dire dépourvu de carbone 14 qui constitue le blanc. Cette mesure permet d'évaluer le bruit de fond.

V-4-3 Résultats :

Les produits naturels contiennent un taux de carbone 14 identique à celui de l'atmosphère. On obtiendra à l'analyse un taux de radioactivité voisin de celui de l'atmosphère en fonction du taux d'assimilation du végétal.

Les produits synthétiques, issus de la pétrochimie, ont une matière de base formée depuis des millions d'années et dont l'activité du carbone 14 est nulle. A l'analyse, on obtiendra donc un taux de radioactivité voisin de 0.

V-5 Autres méthodes d'identification :

Comme le dit M. Avierinos dans sa thèse intitulée « contribution à l'étude clinique du salicylate de méthyle » de 1897, l'essence de *Gaultheria* artificielle se trouve aujourd'hui dans le commerce. Elle est incolore, bout à 303°, et sa densité est de 1,176. Elle bénéficie donc de grandes ressemblances avec l'essence naturelle ; l'eau agitée avec cette essence, donne avec le perchlorure de fer la même coloration que l'essence naturelle.

Cependant, pour la distinguer de l'essence naturelle, une autre méthode existe : il suffit de l'agiter dans un tube avec de l'eau ; l'essence artificielle reste en suspension, tandis que l'essence naturelle se sépare, presque immédiatement, en gouttes limpides. Si l'essence artificielle donne un liquide trouble, c'est parce qu'elle retient de l'éther méthylique ; aussi, après des lavages répétés, se sépare-t-elle plus rapidement de l'eau avec laquelle on l'agite.

VI Conservation de l'huile essentielle :

La relative instabilité des molécules constitutives des HE implique des précautions particulières pour leur conservation. En effet, les possibilités de dégradation sont nombreuses, facilement objectivées par la mesure d'indices chimiques (indice de peroxyde, indice d'acide...), par la détermination de grandeurs physiques (indice de réfraction, pouvoir rotatoire, miscibilité à l'éthanol, densité...) et/ou par l'analyse chromatographique. Les conséquences sont multiples par exemple, photo-isomérisation, photo-cyclisation, coupure oxydative, peroxydation et décomposition en cétones et alcools, thermo-isomérisation, hydrolyse, trans-estérification.

Ces dégradations pouvant modifier les propriétés et /ou mettre en cause l'innocuité de l'huile essentielle, il convient de les éviter : utilisation de flacons propres et secs en aluminium vernissé, en acier inoxydable ou en verre teinté anti-actinique, presque entièrement remplis et fermés de façon étanche (l'espace libre étant rempli d'azote ou d'un autre gaz inerte), stockage à l'abri de la chaleur et de la lumière.

Dans certains cas, un antioxydant approprié peut être ajouté à l'huile essentielle. Dans ce cas, cet additif est à mentionner lors de la vente ou l'utilisation de l'huile essentielle.

Par ailleurs, des incompatibilités sérieuses peuvent exister avec certains conditionnements en matières plastiques. Il existe des normes spécifiques sur l'emballage, le conditionnement et le stockage des HE (norme AFNOR NFT 75-001, 1996) ainsi que sur le marquage des récipients contenant des HE (norme NF 75-002, 1996). (**www.afssaps.fr**)

PARTIE III :

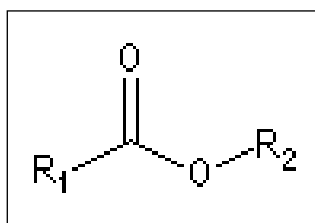
**Le salicylate de méthyle,
molécule majoritaire de l'huile
essentielle de *Gaultheria
procumbens L.***

I Le salicylate de méthyle, un ester :

Le salicylate de méthyle, également dénommé hydroxybenzoate de méthyle en nom IUPAC, Ortho-hydroxybenzoate de méthyle de par sa structure chimique, ou encore éther méthylsalicylique dans les vieux écrits (1890) appartient à la famille des esters, c'est-à-dire les molécules possédant une fonction R_1OOR_2 , où R_1 correspond ici au groupement salicylate et R_2 au groupement méthyle.

Il représente 99,37 % de l'huile essentielle à lui tout seul (tableau 8)

On appelle esters les composés de formule :



Le site central comporte deux atomes d'oxygène : l'un constitue un pont entre les deux pôles de la molécule et correspond à une fonction éther oxyde (reste des 2 OH) ; l'autre correspond à l'oxygène (=O) de l'acide et se comporte comme une fonction cétonique.

Formule brute : $C_8H_8O_3$

Formule semi-développée : $C_6H_4(OH)COOCH_3$

Formule développée :

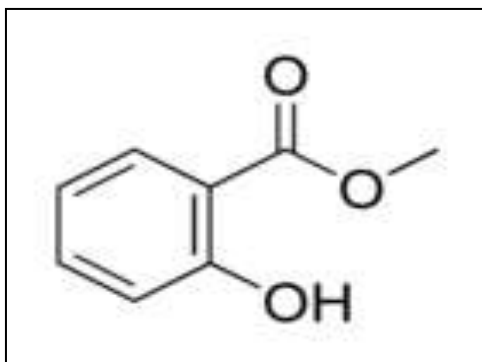


Figure 27 : Formule développée du salicylate de méthyle (www.aromacopa.fr)

II Propriétés physicochimiques :

Le salicylate de méthyle est décrit comme un liquide incolore, voire légèrement jaunâtre, avec une forte odeur et suave très persistante.

- Caractéristiques physiques :

Ses différentes caractéristiques physiques sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau 9 : Récapitulatif des caractères physique du Salicylate de méthyle
(Gerhardt, 1862 ; Pharmacopée européenne, 2008)**

Propriétés physiques	
Température de fusion	-8,6°C
Température d'ébullition	222°C
Densité	1,180 à 1,186
Point d'éclair	96°C
Indice de réfraction	1,535 à 1,538
Pression de vapeur saturante à 20°C	6 Pa

Nous pouvons d'ores et déjà comparer certaines de ces valeurs à celles de l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L., notamment la densité, le point d'éclair (de 90°C à 95,5°C pour l'huile selon les lots) et la température d'ébullition (200°C pour l'huile). Les valeurs sont très proches.

- Caractéristiques chimiques :

Le salicylate de méthyle, comme tous les esters est très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'éthanol à 96%, dans l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles.

(Pharmacopée européenne, 2008)

La solution aqueuse de salicylate de méthyle prend une teinte violacée par addition de persel de fer. Traité par la potasse, le salicylate donne une masse cristalline totalement soluble dans l'eau. **(Gerhardt, 1862)**

III Le Monotropitoside :

Comme de nombreuses espèces végétales sources de dérivés salicylés, le salicylate de méthyle n'est pas présent à l'état libre dans la feuille mais sous forme de monotropitoside.

L'essence, ou huile essentielle, est obtenue par distillation des feuilles cassées, après 24H de macération permettant la libération de salicylate de méthyle. (**Bremness, 2005**).

Le trempage permet aux enzymes de la plante de briser le lien entre l'essence et le sucre.

Le monotropitoside, présent dans la feuille de gaulthérie est rencontré dans cinq autres espèces végétales appartenant à quatre familles différentes :

Monotopa hypopitys, *Betula lenta*, *Spirea ulmaria*, *Spirea gigantea* var. *rosea*, et *Spirea filipendula*.

Il s'agit d'un hétéroside, de formule chimique brute $C_{19}H_{26}O_{12}$.

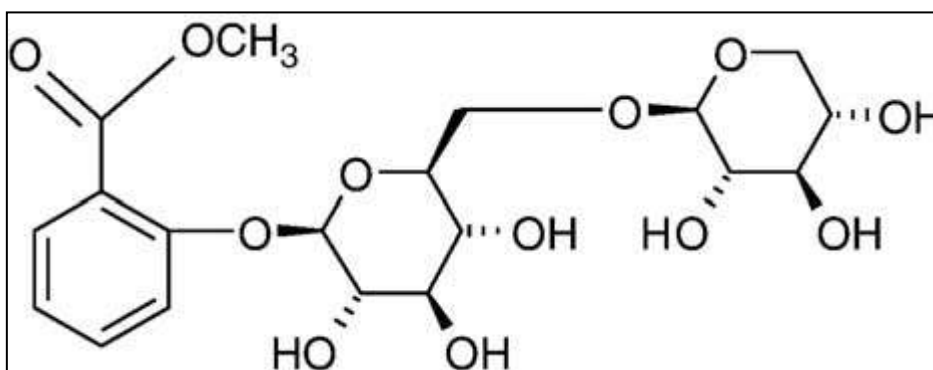


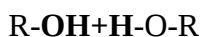
Figure 28 : Formule développée du Monotropitoside (**Rabate, 1931**)

III-1 Les hétérosides : (Potier, 1985)

Ce sont des molécules, résultant de la combinaison, avec élimination d'eau, du groupe réducteur d'un ose avec une substance non glucidique, l'aglycone ou génine. Ils sont avec les alcaloïdes les substances du métabolisme secondaire les plus connues. Il existe un très grand nombre d'hétérosides végétaux. Leur nature est très diverse, tant en raison du mode de liaison entre la génine et le (ou les) oses que de la structure des génines et de celle de la partie glucidique.

La liaison hétérosidique se produit :

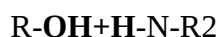
- Entre la fonction réductrice de l'ose et un groupement hydroxyle (alcoolique ou phénolique) de l'aglycone : ce sont les O-hétérosides



- Entre la fonction réductrice de l'ose et un thiol : S-hétéroside



- Entre la fonction réductrice de l'ose et un groupement aminé : N-hétérosides



En outre chez quelques oses, la liaison entre la génine et l'ose se fait de carbone à carbone : C-hétérosides.

Les génines sont très variées.

Le ou les oses sont également eux-mêmes variés.

Concernant le monotropitoside, il s'agit d'un hétéroside d'acides-phénol et plus précisément un O-hétéroside encore appelé xyloglucoside de salicylate de méthyle.

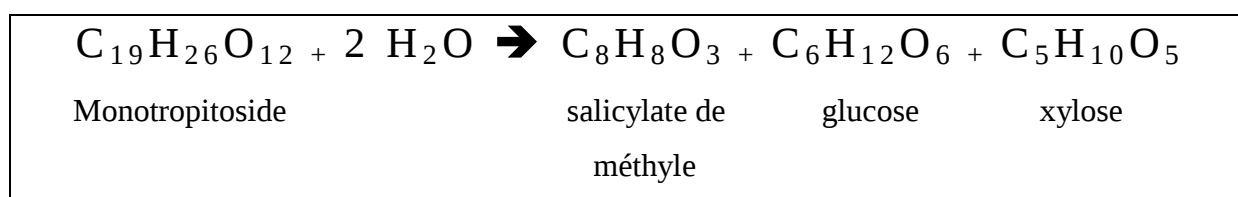
La génine correspond aux salicylates de méthyle et l'ose est le primevérose, association du glucose et du xylose.

III-2 Hydrolyse en salicylate de méthyle :

Le monotropitoside peut être hydrolysé de deux façons :

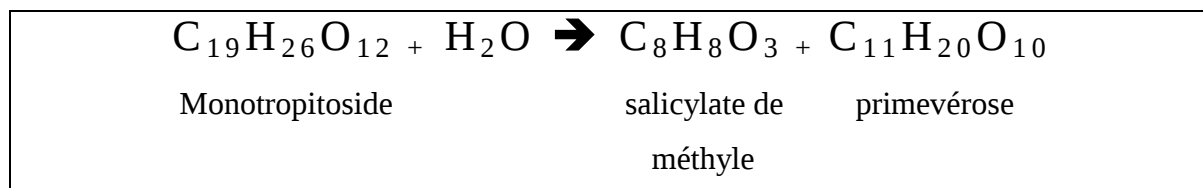
III-2-1 Hydrolyse en présence d'acide sulfurique (Picard, 1929)

Cette hydrolyse met en jeu le monotropitoside ou gaultherine et 3% d'H₂SO₄ pour donner le salicylate de méthyle et les deux sucres, glucose et xylose, selon la formule suivante. Cette réaction n'est pas mise à profit pour obtenir notre huile essentielle.



III-2-2 Hydrolyse fermentaire lors du « trempage » avant la distillation, étape fondamentale à l'obtention de l'huile :

L'hydrolyse est réalisée par une enzyme spéciale, la bétulase ou gaulthérase de bourquelot qui est mis en liberté lors du broyage des feuilles fraîches de gaulthérie en présence d'eau. (**Drot-Saunier (1985) ; Ribnicky et al, 2003 ; Picard, 1929**)



On comprend alors, tout l'intérêt de cette étape préalable de « trempage » de la plante ou de macération, avant l'étape de distillation pour obtenir l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. Sans cette étape, la molécule principale ne serait pas libre et donc pas sous sa forme volatile, afin d'être entraînée par la vapeur d'eau. Cette étape de trempage est essentielle, sinon la composition de l'essence serait alors complètement différente et ses propriétés également.

IV Le salicylate de méthyle, un dérivé salicylé parmi d'autres :

L'aspirine, universellement connue et utilisée pour nos banales petites misères quotidiennes : rages de dents, maux de tête, rhumatismes, est une molécule organique issue directement du monde végétal.

Elle doit son nom usuel d'aspirine en souvenir à la reine des prés (*Filipendula ulmaria*, Rosacées), rangé avant le genre **Spirea** et son appellation chimique d'acide acétylsalicylique au saule (*Salix salix*, Salicacées). C'est Félix Hoffmann, chimiste allemand qui en pressentit l'intérêt. (**Frey, 1989 ; Raynaud, 2006**)

Avant de découvrir l'aspirine et de la synthétiser, on utilisait, via la théorie des signatures, l'écorce de saule en décoction comme fébrifuge et les sommités fleuries de reine des prés en infusion contre les rhumatismes. L'écorce de saule fut d'ailleurs inscrite à la pharmacopée française en 1818. (**Frey, 1989**)

Après diverses recherches, il fut montré que ces plantes étaient toutes constituées de molécules à acides phénol, aux structures très proches les unes des autres, et qui serviront pour la synthèse de l'aspirine ; le salicylate de méthyle, présent sous forme de monotropitoside, comme vu précédemment, étant l'un d'eux.

Il existe donc d'autres dérivés salicylés, naturellement présents dans les sommités de reine des prés et dans l'écorce de Saule. Ces deux espèces sont utilisées comme telles pour leurs propriétés « Aspirine-like ». (**Grovel, 2008**)

Autres dérivés salicylés :

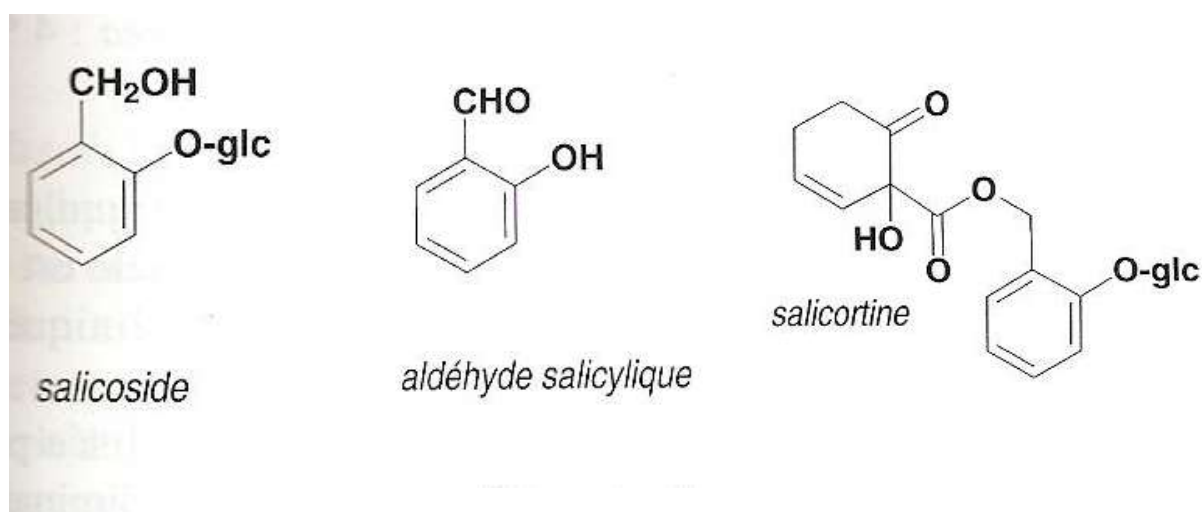


Figure 29 : Formule développée d'autres dérivés salicylés naturels (**Bruneton, 1999**)

L'aldéhyde salicylique est contenu dans la reine des prés avec le monotropitoside. Le salicoside, glucoside de l'alcool salicylique et la salicortine sont quant à eux renfermés dans l'écorce de saule. Ces deux molécules sont dégradées après ingestion : hydrolyse en alcool salicylique puis oxydation en acide salicylique pour le salicoside et, dégradation lente en acide salicylique pour la salicortine. Elles sont responsables d'un effet retard et la reine des prés ne sera pas utilisée comme traitement de crise.

A travers les formules, nous pouvons observer les particularités structurales similaires entre ces différents composés et avec le salicylate de méthyle. Nous comprenons donc pourquoi l'activité des plantes naturellement constituées de ces dérivés, est identique.

V Autres sources de salicylate de méthyle :

Le salicylate de méthyle peut avoir deux origines :

- Une origine naturelle comme dans l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L.,
- Une origine synthétique, qui tend de plus en plus à remplacer la forme naturelle et qui peut être décelée par les méthodes précédemment abordées dans la partie II.

V-1 Origine naturelle :

On retrouve ce composé sous forme de monotropitoside dans différentes espèces végétales et à l'état libre dans les huiles essentielles de ces végétaux. Outre dans les huiles essentielles, le salicylate de méthyle peut se rencontrer dans différentes parties de végétaux.

V-1-1 L'huile essentielle de *Gaultheria fragrantissima* :

Appartenant aussi au genre *Gaultheria*, l'espèce *Gaultheria fragrantissima* ou gaulthérie odorante donne une huile essentielle, obtenue à partir des feuilles, riche en salicylate de méthyle, comme le montre le bulletin d'analyse ci-après. De par sa composition, cette huile est utilisée pour ses propriétés antispasmodiques, anti-inflammatoires et hépatostimulantes.

Pics	Temps de rétention	Constituants	%
1	50,5	BENZALDEHYDE	0,01
2	50,9	LINALOL	0,03
3	66,2	SALICYLATE DE METHYLE	99,93
4	68,3	SALICYLATE D'ETHYLE	0,02
5	87,8	EUGENOL	0,01
TOTAL			100,00

Tableau 10: Exemple de composition de l'huile essentielle de *Gaultheria fragrantissima*
(Communication du laboratoire Pranarom)

V-1-2 Les huiles essentielles de *Betula lenta* (bouleau flexible) et de *Betula alleghaniensis* (bouleau jaune) :

Ces deux espèces appartiennent à la famille des Bétulacées, famille d'arbres, dont les écorces contiennent des composés aromatiques sous forme hétérosidique et notamment le monotropitoside chez *Betula lenta* et *Betula alleghaniensis*. (**Bruneton, 1999**)

La littérature fait également état d'une concentration importante en salicylate de méthyle de ces deux huiles essentielles (99%) (**Franchomme et al, 2001**)



Figure 30 :
Ecorce de bouleau jaune
(www.wikipedia.fr)



Figure 31: *Betula lenta*
(www.wikipedia.fr)

V-1-3 L'huile essentielle l'écorce des racines de *Securidaca longepedunculata* :

L'espèce *Securidaca longepedunculata* est un arbuste de la famille des *Polygalaceae*, poussant sur des sols sablonneux et pierreux, et très répandu en Afrique Tropicale Occidentale et en Afrique Orientale. (**Ngwamashi Emmanuel-Tsadok, 2009**)

L'huile essentielle des écorces de racines de *Securidaca longepedunculata*, récoltées à Yallé, au Burkina Faso, a été analysée par GC/MS et par RMN. Elle est constituée, à plus de 90%, de salicylate de méthyle. (**Nebie et al, 2004**).

V-1-4 L'huile essentielle de fleur de *Filipendula ulmaria* (reine des prés) :

La reine des prés ou ulmaire, est une plante herbacée et vivace des prés humides, appartenant à la famille des Rosacées, et connue au même titre que le saule pour sa composition en dérivé salicylé. L'espèce fait d'ailleurs l'objet de deux monographies à la dernière édition de la pharmacopée française : sommité fleurie séchée et fleur séchée. Les fleurs renferment entre autres une matière colorante jaune, la spiréine et une huile essentielle composée par de l'aldéhyde salicylique et du salicylate de méthyle. (**Dorvault, 1995**)

L'ester méthylsalicylique ne préexiste pas dans la plante, il résulte de l'hydrolyse du monotropitoside et ne se forme qu'au moment de la distillation comme pour la gaulthérie.

Figure 32 : Aspect général de *Filipendula ulmaria*
(www.creapharma.ch/reinedespres.htm)



V-1-5 Autres sources naturelles : (Comité d'experts sur les produits cosmétiques)

D'autres huiles essentielles semblent également avoir des traces de salicylate de méthyle comme l'huile essentielle de *Syzygium aromaticum* (clou de girofle).

En dehors des huiles essentielles, des plantes présentent cet ester dans différentes parties de la plante telles que :

- les fleurs d'*Acacia farnesiana*,
- les feuilles de *Camelia sinensis* ou,
- dans la plante entière de *Glycyrrhiza glabra*, ou encore de *Prunus cerasus*.

Des traces de salicylate de méthyle sont également référencées dans un grand nombre de plantes utilisées à des fins alimentaires et notamment des fruits :

- *Coffea arabica* (le café),
- *Solanum lycopersicum* (tomate) à hauteur de 0,03 ppm,
- *Fragaria vesca* (fraise) à 0,10 ppm.

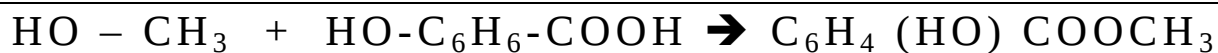
V-2 Origine synthétique :

V-2-1 Réaction entre l'acide salicylique, l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique :

Le salicylate de méthyle peut être obtenu artificiellement en soumettant à la distillation un mélange de deux parties d'acide salicylique cristallisé, de deux parties d'esprit de bois (autre nom donné au méthanol ou alcool méthylique) anhydre et d'une partie d'acide sulfurique à 60°C. (**Lannois et Linossier, 1896**)

Une autre source mentionne cette synthèse naturelle en donnant plus d'explications. La synthèse y fait appel à 14 gr.175 d'acide salicylique, 56gr.7 d'alcool méthylique et 28 gr. 35 d'acide sulfurique. A l'acide salicylique dissous dans l'alcool, on ajoute graduellement l'acide sulfurique ; on chauffe doucement pendant 24H, puis on distille dans une cornue, à l'aide d'un courant de vapeur. On lave à l'eau le liquide distillé et on l'isole par décantation. L'odeur du produit s'améliore à la longue. (**Avierinos, 1897**)

La réaction est donc la suivante :



V-2-2 Autres voies de synthèse :

Une autre méthode de synthèse est citée dans ces deux mêmes ouvrages mais pas détaillée, celle faisant intervenir de l'alcool méthylique sur le chlorure de salicyle. (*Avierinos, 1897 ; Lannois, Linossier, 1896*)

Ces voies de synthèse sont de plus en plus utilisées pour fournir une « fausse » huile essentielle de wintergreen mais commercialisée comme telle. Cependant, il existe des méthodes d'identification expliquée auparavant afin d'éviter la fraude. La différence ne résiderait pas tant dans l'indication et les propriétés mais dans la toxicité majorée de l'huile synthétique.

VI Propriétés pharmacologiques du salicylate de méthyle :

VI-1 Action anti-inflammatoire :

Les esters, terpéniques ou non, sont de puissants anti-inflammatoires en étant actifs sur la phase primaire d'inflammation. Les esters et les aldéhydes sont les deux catégories de molécules aromatiques à fort pouvoir anti-inflammatoire. (*Franchomme et al, 2001*)

Aux propriétés anti-inflammatoires des esters en général, s'ajoute celle du groupement salicylé. Or, ces derniers sont bien connus pour leurs utilisations dans ce domaine.

L'action des salicylés est due à un blocage de la synthèse des prostaglandines, médiateurs de l'inflammation, via l'inhibition d'une enzyme, la cyclo-oxygénase ou Cox.

Tout phénomène inflammatoire, d'origine physique ou immunologique, s'accompagne d'une sécrétion de prostaglandines in situ, de sorte qu'on peut considérer les prostaglandines comme le dénominateur commun de l'inflammation. Les PGE2 sont dotées de puissantes activités vasodilatatrices et hyperalgésiques. En dilatant les artérioles et augmentant la perméabilité vasculaire, elles participent à la formation de l'érythème de l'inflammation aiguë et favorisent la formation d'œdème. La PGE2 possède de surcroît une action pyrétique puissante. Cette action pro-inflammatoire est moindre pour les PGEs des séries 1 et 3. Sur l'inflammation, l'action des PGs est synergique avec celles d'autres médiateurs de l'inflammation comme l'histamine ou la bradykinine dont elles induisent et amplifient l'effet. Le phénomène inflammatoire est auto-entretenu et il est judicieux de l'interrompre. Ces prostaglandines sont produites à partir de l'acide arachidonique membranaire via 2 isoformes de la cyclo-oxygénase ou cox, la cox1 (constitutive, synthétisant des prostaglandines en continue pour l'homéostasie de l'organisme) et la cox2 (inductible lors de lésions). Les salicylés vont inhiber l'action de ces iso-enzymes de manière non spécifiques. (*Mamas, 1997*)

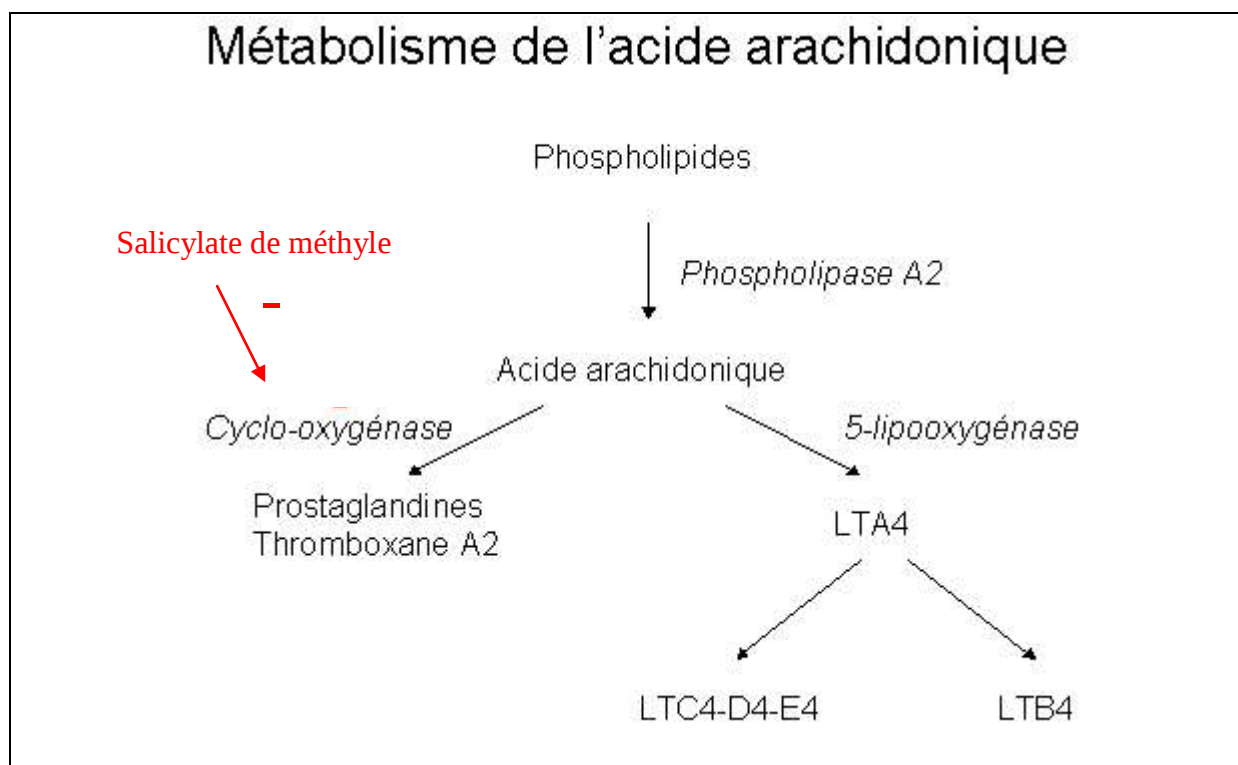


Figure 33 : Mécanisme d'action anti-inflammatoire du salicylate de méthyle

Cependant, les prostaglandines ont certains effets bénéfiques notamment sur la muqueuse gastrique. Les AINS, dont fait partie l'aspirine, sont connus pour leurs effets indésirables à ce niveau. On notera moins d'effets indésirables avec les dérivés salicylés non acétylés dont fait partie le salicylate de méthyle. (*Belkahia et Zakraoui (médecine interne a Tunis)*)

VI-2 Action antispasmodique :

Tous les esters sont de remarquables spasmolytiques. Ils agissent à plusieurs niveaux : commande centrale neurovégétative, échelon neurotrope (médiateurs), et enfin récepteurs musculaires. L'intensité de l'action antispasmodique des esters est directement liée à la structure de l'acide originel. Ainsi, l'effet spasmolytique est-il directement proportionnel au nombre d'atomes de carbone de l'acide. Il croît depuis l'acide formique (acide mono carboné) jusqu'à l'acide benzylique et les autres acides heptacarbonés : l'effet décroissant au-delà.

(Franchomme et al, 2001)

Le salicylate de méthyle étant un ester à partir d'un acide en C7, l'action spasmolytique est ici maximale. Qui plus est, la présence d'un noyau aromatique renforce encore cette activité, ce qui est le cas des benzoates, des anthranyles et ici des salicylates. **(Franchomme et al, 2001)**

Le tropisme et le niveau d'action sur les plexus dépendent, eux, davantage de l'alcool originel : les alcools non terpéniques (de mono- à penta-carboné), ici l'alcool méthylique (CH₃OH), orientent l'action de l'ester préférentiellement vers la zone céphalique et lui confèrent un psychotropisme marqué. **(Franchomme et al, 2001)**

VI-3 Propriétés d'antiagrégants plaquettaires : (Tanen et al, 2008)

VI-3-1 Pré requis :

L'acide acétylsalicylique oral est l'un des premiers traitements antiplaquettaire de premier recours dans le traitement de l'infarctus du myocarde et du syndrome coronarien aigu. Le salicylate de méthyle se retrouve dans de nombreux baumes analgésiques sans ordonnance. Il a été démontré que le salicylate de méthyle inhibait localement l'agrégation des plaquettes et qu'il avait une absorption systémique.

VI-3-2 Etude réalisée :

VI-3-2-1 But de l'étude :

L'objectif était de déterminer si l'utilisation topique de salicylate de méthyle peut inhiber l'agrégation plaquettaire systémique chez les patients qui ne tolèrent pas la médication antiplaquettaire orale.

VI-3-2-2 Méthode :

Cette étude, à répartition aléatoire, prospective et en chassé-croisé a été menée chez neuf hommes en bonne santé, âgés de 30 à 46 ans. Tous les volontaires ont reçu une dose de 162 mg d'acide acétylsalicylique ou appliqué 5 g d'une préparation topique de salicylate de méthyle sur les faces antérieures de leurs cuisses. Une période de retrait (wash-out) minimale de 2 semaines était prévue entre les 2 phases de l'étude. Les échantillons sanguins et urinaires étaient obtenus au temps 0 ainsi que 6 heures plus tard. Un agrégomètre mesurait l'agrégation des plaquettes en réponse à 5 préparations de concentrations différentes d'épinéphrine et une moyenne de l'aire sous la courbe (ASC) était calculée. Les métabolites urinaires du thromboxane B₂ étaient mesurés par une méthode immuno-enzymatique. Les différences intra et inter-groupes aux temps 0 et 6 heures ont été évaluées selon le test de Wilcoxon.

VI-3-2-3 Résultats :

L'agrégation plaquettaire au temps 0 s'est révélée similaire entre les 2 groupes de l'étude (ASC moyenne [% agrégation*min]; intervalles de confiance binomiaux): acide acétylsalicylique 183 (139–292) et salicylate de méthyle 197 (118–445), $p = 0.51$. L'acide acétylsalicylique et le salicylate de méthyle ont produit une inhibition plaquettaire significative d'un point de vue statistique; l'acide acétylsalicylique a diminué l'ASC de 183 (139–292) à 85 (48–128) alors que le salicylate de méthyle a diminué l'ASC de 197 (118–445) à 112 (88–306), $p = 0.011$. Aucune différence n'a été détectée entre les niveaux de thromboxane aux temps 0 et 6 heures pour l'acide acétylsalicylique ($p = 0.779$) et le salicylate de méthyle ($p = 0.327$).

VI-3-2-4 Conclusions :

Le salicylate de méthyle topique et l'acide acétylsalicylique orale diminuent significativement l'agrégation plaquettaire chez des volontaires sains.

On peut donc en déduire que le salicylate de méthyle, et par suite l'huile essentielle de wintergreen, possèdent des propriétés antiagrégants plaquettaires, même par voie cutanée. Cette notion est importante, non pas pour les indications de l'huile mais plus pour les précautions d'emploi.

VI-4 Propriétés anti-infectieuses :

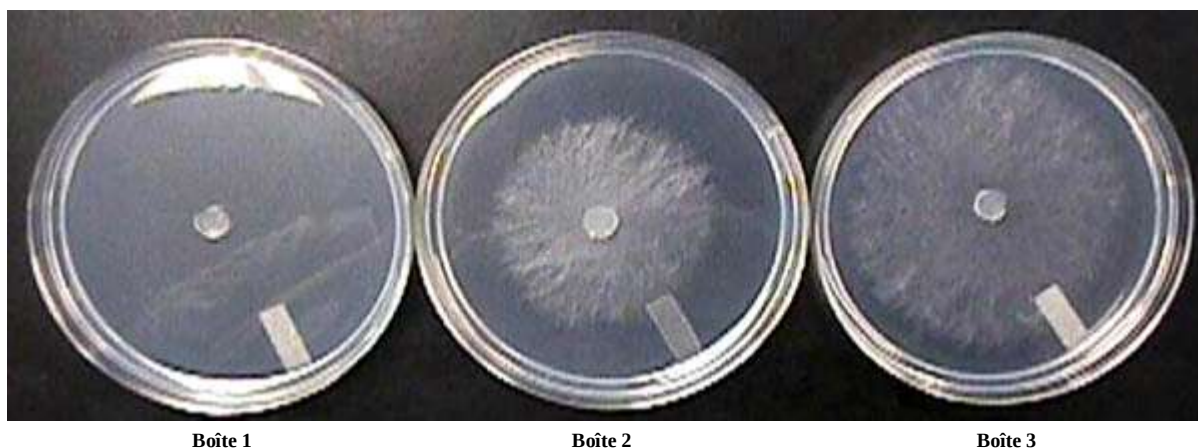
Les molécules aromatiques contenues dans les huiles essentielles sont connues pour leurs exceptionnelles propriétés anti-infectieuses, avec en chef de file le groupe des phénols (géraniol, linalol....). Concernant les esters, il n'y pas d'action antibactérienne et antifongique particulière. Les aromagrammes pratiquées avec les huiles essentielles riches en esters ont montré une activité antibactérienne de deux à quatre fois moindre que celle de l'alcool libre correspondant.

Une étude a montré les capacités fongistatiques, inhibition non spécifique de la croissance des champignons, du salicylate de méthyle. (**Schadler et George, 2006**)

L'étude consistait à synthétiser du salicylate de méthyle à partir de comprimés d'aspirine et à tester la capacité fongistatique. Huit espèces de champignons ont été testés et la croissance de plusieurs semblent être inhibées par l'exposition au salicylate. Pour chaque champignon testé, un disque mycélien à partir d'une colonie de croissance active, était mis dans trois boîtes de pétri différentes avec soit du salicylate de méthyle commercial, soit du salicylate synthétisé à partir de l'aspirine, soit avec aucune molécule aromatique ; cette dernière boîte de pétri constituait le contrôle. Le salicylate a inhibé la croissance de plusieurs espèces : ***Neurospora crassa***, ***Aspergillus flavus***, ***Rhizopus nigrans***, ***Alternaria tenuis***.

Nous pouvons interpréter les résultats des expériences disponibles aux deux pages suivantes; les espèces fongiques se sont multipliées sans problème en l'absence de salicylate de méthyle. A l'inverse, leurs croissances ont été inhibées par le salicylate commercial et diminuées par le salicylate synthétisé lors de l'expérience.

Illustration des résultats obtenus :



Boîte 1

Boîte 2

Boîte 3

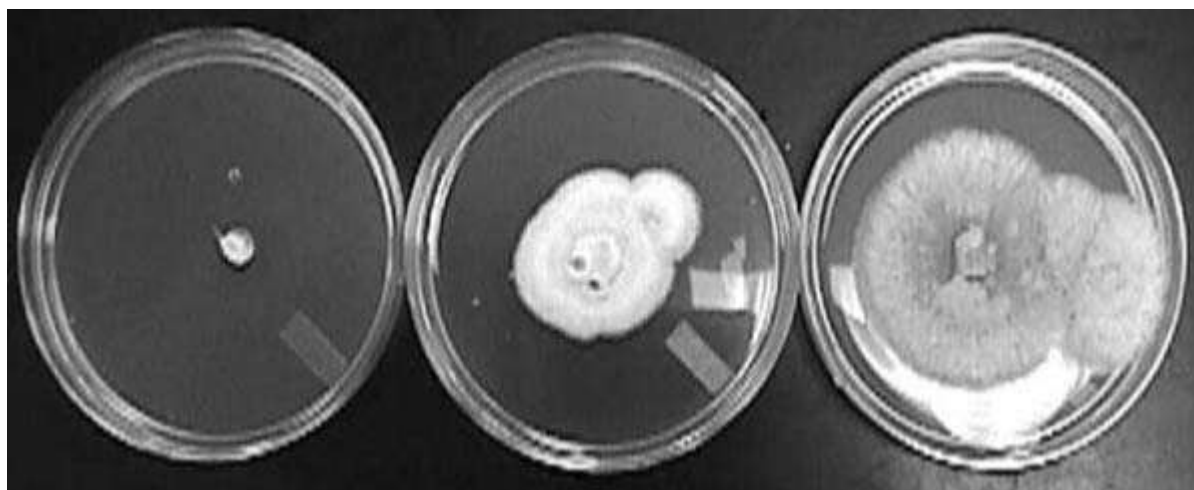
Figure 34: Inhibition de la croissance de *Neurospora crassa* par le salicylate de méthyle
(Schadler et George, 2006)

Légende :

Boîte 1 : traitement avec du salicylate de méthyle commercial

Boîte 2 : traitement avec du salicylate de méthyle synthétisé

Boîte 3 : contrôle



Boîte 1

Boîte 2

Boîte 3

Figure 35: Inhibition de la croissance d'*Aspergillus flavus* par le salicylate de méthyle
(Schadler et George, 2006)

Légende :

Boîte 1 : traitement avec du salicylate de méthyle commercial

Boîte 2 : traitement avec du salicylate de méthyle synthétisé

Boîte 3 : contrôle



Boîte 1

Boîte 2

Boîte 3

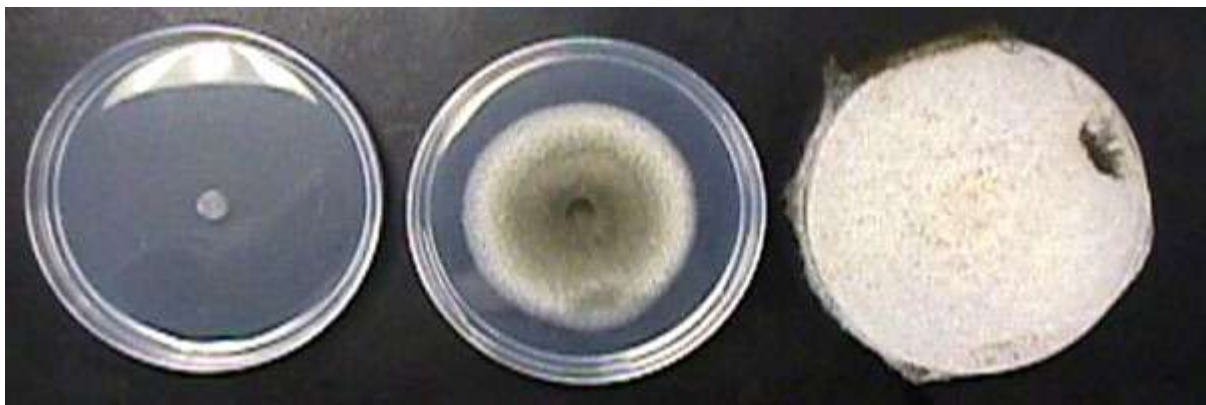
Figure 36: Inhibition de la croissance de *Rhizopus nigricans* par le salicylate de méthyle
(Schadler et George, 2006)

Légende :

Boîte 1 : traitement avec du salicylate de méthyle commercial

Boîte 2 : traitement avec du salicylate de méthyle synthétisé

Boîte 3 : contrôle



Boîte 1

Boîte 2

Boîte 3

Figure 37: Inhibition de la croissance d'*Alternaria tenuis* par le salicylate de méthyle
(Schadler et George, 2006)

Légende :

Boîte 1 : traitement avec du salicylate de méthyle commercial

Boîte 2 : traitement avec du salicylate de méthyle synthétisé

Boîte 3 : contrôle

Ces résultats mettent donc en évidence le pouvoir antifongique du salicylate de méthyle sur ces quatre espèces. Lors des résultats, ce sont ceux avec le salicylate commercial les plus représentatifs ; la synthèse à partir de l'aspirine pouvant être plus ou moins incomplète. Cependant, ce pouvoir antifongique n'a jamais été mis en application dans le domaine médical.

VII Toxicité du salicylate de méthyle, et donc de l'essence de Wintergreen :

VII-1 Toxicité du salicylate de méthyle par ingestion :

VII-1-1 Préambule :

Comme tous les autres salicylés, le salicylate de méthyle n'est malheureusement pas dépourvu de toxicité : perturbation de l'équilibre acido-basique et du métabolisme du glucose, toxicité au niveau gastrique. (*Bruneton, 2001*)

La forme de salicylate la plus toxique n'est autre que l'essence de wintergreen (salicylate de méthyle) ; des décès ont été rapportés après l'ingestion par de jeunes enfants de moins de 1 cuillère à café. Toute exposition au salicylate de méthyle est potentiellement létale. (www.msd.medcost.fr)

D'autres sources expliquent que l'intoxication par le salicylate de méthyle provoque les mêmes troubles que l'aspirine mais les symptômes sont plus précoces. (*Vaubourdolle, 2007*)

Le salicylate de méthyle est cependant très peu utilisé par ingestion ; l'intoxication qu'il peut causer sous cette forme, ne peut résulter que d'un accident, qui s'observera généralement chez l'enfant en raison de l'odeur que dégage le produit, ou bien d'un suicide.

On peut également citer, un cas d'une femme qui ingéra du salicylate de méthyle dans un but abortif, et celui d'un soldat qui cherchant à créer des signes pathologiques pour se faire réformer, buvait du salicylate. (*Devau, 1935*)

VII-1-2 L'intoxication au salicylate de méthyle : (Devau, 1935)

VII-1-2-1 Symptomatologie :

L'intoxication est divisée en trois périodes symptomatologiques :

- Période initiale :

Cette première phase se caractérise par la survenue de troubles digestifs à savoir nausées, vomissements associés parfois à des douleurs épigastriques.

- Période de rémission :

Après ces troubles initiaux, le calme revient pendant une période dont la durée peut varier de deux à dix huit heures selon les cas étudiés par Gabriel Devau.

- Période terminale :

Des troubles graves apparaissent alors à ce stade :

Modification respiratoires dans un premier temps, sous forme de dyspnée

Pouls de plus en plus rapide

Sueurs profuses

Troubles nerveux tels que : délire aigu de parole, hallucinations auditives et visuelles, convulsions, crise épileptiforme, soubresauts musculaires

L'haleine dégage une forte odeur de salicylate de méthyle.

La polypnée augmente ainsi que la tachycardie ; le pouls devient incomptable. La mort est fréquente et survient dans le coma.

Au niveau organique, les atteintes sont les suivantes :

- Poumons congestionnés et oedématisés
- Cœur normal
- Foie généralement gros et lisse et toujours congestionné
- Rein, siège d'altérations importantes : congestion, dégénérescence des tubes contournés, lésions de néphrite aiguë souvent hémorragique.

Les lésions les plus graves sont celles du rein et celles du foie.

VII-1-2-2 Modifications métaboliques : (Devau, 1935)

Dans l'intoxication au salicylate de méthyle, comme celle de salicylate de soude, le phénomène d'acidose joue un rôle considérable dans l'intoxication, notamment par l'accumulation d'acide salicylique. Parallèlement, le phénomène de polypnée provoque une perte de CO₂ dans l'air expiré, et entraîne une alcalose métabolique. L'alcalose respiratoire et l'acidose métabolique survenant simultanément, le pH peut être relativement normal mais la CCO₂ et les concentrations de HCO₃⁻ seront significativement diminuées.

VII-1-2-3 Etude toxicologique :

(Devau, 1935 ; Comité d'experts sur les produits cosmétiques ; Pecqueriau et al, 1970)

Lors de son ingestion par voie orale, le salicylate de méthyle se décompose en acide salicylique et alcool méthylique. L'alcool méthylique diffuse dans l'organisme et l'acide salicylique reste sous forme libre dans le sang et gagne la circulation

A l'examen toxicologique, les urines ne dégagent aucune odeur spécifique mais présentent une forte proportion d'acide salicylique mais pas d'alcool méthylique. L'acide salicylique est éliminé par voie urinaire, soit sous forme libre (10%), soit sous forme conjuguée après métabolisation hépatique (acide salicylurique 75%, dérivé glucurono conjugué 15%, acide gentistique moins de 1%). Le sang présente quant à lui, de l'alcool méthylique et quelques traces d'acide salicylique. L'alcool méthylique, comme tout alcool, a diffusé dans tout l'organisme et est retrouvé dans le sang.

VII-1-2-4 Dose toxique :

La toxicité chez l'homme est évidente et semble plus modérée chez l'animal au vu des données suivantes. La dose létale 50 (DL₅₀) serait de 500mg/Kg chez l'homme adulte et de 170 mg/Kg chez l'enfant. Par comparaison, celle-ci est de 887 mg/Kg chez le rat, de 2100 mg/Kg chez le chien et de 2800 mg/Kg chez le lapin. **(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)**

La dose létale varie selon l'âge de la victime. Elle est plus souvent située entre 5 et 30 ml et l'on calcule que 1ml de salicylate de méthyle est équivalent à 1,4 g d'acide acétylsalicylique. **(Johnson, Welch, 1984)**

D'autres données situent la dose létale à 10 mL chez l'enfant ; 4 mL pourraient être fatals. **(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)**

Pour l'adulte, des intoxications sérieuses apparaissent avec 400mg/Kg de salicylate de méthyle et l'ingestion d'environ 150mg/Kg pourrait provoquer des nausées, des vomissements et des bourdonnements d'oreilles. (*Comité d'experts sur les produits cosmétiques*)

VII-1-3 Toxicité à moyen et long terme :
(*Comité d'experts sur les produits cosmétiques*)

Les différentes données suivantes résultent d'expériences faites chez les animaux.

- une dose orale de 500 à 800 mg/Kg/jour pendant un mois serait fatale chez un chien.
- une étude faite sur des chiens de race Beagle et notamment sur les effets sur le foie et les reins a donné les valeurs suivantes :
 - LOAEL(Lowest-Observed-Adverse-Effect-Level): 150 mg/Kg/jour pendant 7,5 mois
 - NOAEL (No-Observed-Adverse-Effect-Level): 170 mg/Kg/jour pendant 6 mois
- Une autre étude faite chez le chien montre que des capsules données à la dose de 350mg/Kg/jour pendant deux ans provoquent une perte de poids et des dommages hépatiques.

Pour finir et par sécurité, un NOAEL de 50mg/Kg/jour a été établi. Ce terme anglais définit la plus forte concentration ou aucun effet indésirable n'est observé et équivaut au DSENO (Dose Sans Effet Nocif Observé). Le LOAEL correspond quant à lui au DMENO en français (Dose Minimale avec Effet Nocif Observé).

VII-1-4 Quelques exemples d'intoxications :

En 1981, 38 cas d'ingestion ont été signalés à la FDA, 11 étaient symptomatiques (*Bruneton, 2001*).

Plus récemment, des personnes âgées sont décédées à la suite de l'ingestion de 60 à 90 ml d'essence, confondue dans l'un des cas avec un sirop pour la toux. (*Litovitz, et al, 1995*)

Peu après, la mort d'une fillette de 2 ans et celle d'une femme de 88 ans souffrant d'hypertension étaient enregistrées : elles avaient respectivement avalé 10 et de 5 à 15 ml. En 1994, une femme de 45 ans est décédée 7 heures après avoir ingéré 60 ml d'essence qu'un ami lui avait recommandée pour les douleurs. (*Litovitz, et al, 1995*)

En raison de cette toxicité, le salicylate de méthyle et donc l'huile de wintergreen, sont surtout réservés aux applications cutanées contre les rhumatismes (en nature ou sous forme de pommade, liniment).

D'autre part, il est important de se fournir chez un professionnel de santé qui sera en mesure de vous renseigner sur la composition de l'huile et ses effets indésirables. En 1996, le centre anti-poison de Philadelphie a enregistré le décès d'une femme qui avait ingéré de la « Koon Yick Hung FA Oil » ; le mélange contenait 7,7 g de salicylate de méthyle pour 10 ml à l'insu de cette malheureuse femme. (*Hofman et al, 1996*)

VII-2 Toxicité par voie cutanée :

Des réactions d'hypersensibilité cutanée, même avec des produits de qualités irréprochables, se rencontrent de temps à autres chez les masseurs (de même que chez les distillateurs) ou chez les patients utilisant régulièrement, ou sur de longues périodes, les huiles essentielles riches en ester.

Elles peuvent également dessécher les téguments lors d'une utilisation répétitive ou prolongée, d'où l'intérêt de les intégrer à des huiles végétales. (*Franchomme et al, 2001*)

D'autres écrits, ceux relatant l'application cutanée de salicylate de méthyle pour traiter les rhumatismes à la fin du XIXe, indiquent que le traitement n'altère pas la peau, malgré des enveloppements répétés. Il se produit une simple desquamation qui peut être attribuée à l'imperméabilité du pansement et à la sudation provoquée par le patient.

VII-3 Toxicité au niveau des muqueuses :

Le salicylate de méthyle s'avère irritant sur la muqueuse oculaire. Il l'est également sur la muqueuse gastro-intestinale, c'est-à-dire comme l'Aspirine et à plus grande échelle les AINS (anti inflammatoire non stéroïdien). (*Comité d'experts sur les produits cosmétiques*)

VII-4 Tératogénicité du salicylate de méthyle :
(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)

Les données disponibles relèvent surtout d'expériences sur les animaux : une étude faite sur des rats de souche Sprague Dawley (utilisé en recherche) montre, après exposition des femelles en gestation au salicylate de méthyle par injection intra péritonéale entre J10 et J14, des malformations rénales, ainsi qu'une diminution du poids fœtal.

Une autre étude, chez les femelles en gestation d'hamsters, a comparé l'application topique de salicylate et l'utilisation orale à J7 à une dose de 1,750 mg/Kg. L'analyse sanguine à J9 montre les mêmes courbes quelle que soit l'utilisation. Sur les embryons à J9, les deux utilisations montrent un échec de fermeture du tube neural. Après application topique, le salicylate de méthyle a donc gagné la circulation maternelle.

Concernant l'homme, il n'y a aucune notion de doses responsables de dommages fœtaux. Cependant, les bébés nés de mère qui ingéraient du salicylate pendant une longue durée, présentait une diminution du poids. Cela augmentait les risques d'hémorragies anté et post natales, augmentait la durée de gestation.

Le salicylate de méthyle peut donc, selon ces données, causer des dommages lors d'une utilisation chez les femmes enceintes par voie cutanée et orale

VIII Utilisation par voie cutanée :

VIII-1 Interface cutanée :

Concernant les traitements aromathérapiques, la peau est la voie idéale d'utilisation pour agir au niveau local mais également de manière plus profonde dans l'organisme.

Son importance est majeure car elle permet, d'une part la pénétration de fortes quantités d'huiles essentielles, et autorise d'autre part, une modulation de la vitesse de pénétration liée à une importante rémanence. En effet, les huiles essentielles passent de manière progressive la barrière cutanée ce qui étend proportionnellement la durée d'action de chaque onction.

En raison de leur grande affinité pour les lipides, les huiles essentielles sont très facilement absorbées par la peau.

La résorption percutanée des huiles essentielles a lieu très rapidement :

Quelques minutes après l'onction, des dosages sanguins montrent la présence de molécules aromatiques

Cinquante minutes à deux heures après une application, des molécules aromatiques sont présentes dans l'air expiré.

La rapidité de pénétration est fonction de la masse moléculaire des molécules aromatiques ; une exception concernant les aldéhydes, de faible poids et dont la vitesse de passage de la barrière cutanée est longue.

Concernant notre huile de gaulthérie couchée et son constituant majoritaire, le salicylate de méthyle, il faut environ 40 à 60 minutes pour être résorbé, comme le montre le tableau 8.

Tableau 11 : Temps de résorption de quelques molécules aromatiques et huiles essentielles
(*Franchomme et al, 2001*))

20 min	20 à 40 min	40 à 60 min	60 à 80 min	100 à 120 min
α -pinène Térébenthine 1,8-cinéole	Thym à thymol Eugénol Linalol Ac. De linalyle Ac. De géranyle Anéthole Mét.nonyl cétone	Bergamote Anis Citron (z.) Salicylate de mét.	Pin sp. (aig.) Lavande vraie Géranium Citronelle de ceylan Cinnamaldéhyde	Coriandre Géranol Citral Menthe poivrée

VIII-2 Perméabilité de la peau :

La perméabilité existe au niveau de la couche cornée, et au niveau du derme et de l'hypoderme.

La présence de sébum, de cholestérol et de triglycérides au niveau de la couche cornée facilitent le passage des huiles essentielles qui sont liposolubles alors que les substances hydrophiles pénètrent plus difficilement la barrière cutanée. La présence de lacunes anatomiques au niveau de cette couche semble faire effet de réservoir pour les huiles essentielles qui vont ainsi diffuser progressivement dans l'organisme.

Au niveau du derme et de l'hypoderme, les diverses molécules aromatiques vont se répartir dans les différents structures anatomiques en fonction de leurs affinités. Les nombreux capillaires hypodermiques facilitent leur transport vers les organes voisins et l'organisme entier.

Les molécules aromatiques de gros poids moléculaires vont avoir tendance à pénétrer dans l'épiderme alors que les molécules les plus légères, donc plus volatiles, vont plutôt diffuser dans l'atmosphère et être inhalées par le patient jouant un rôle psychoaffectif par leur action sur le système sensoriel olfactif.

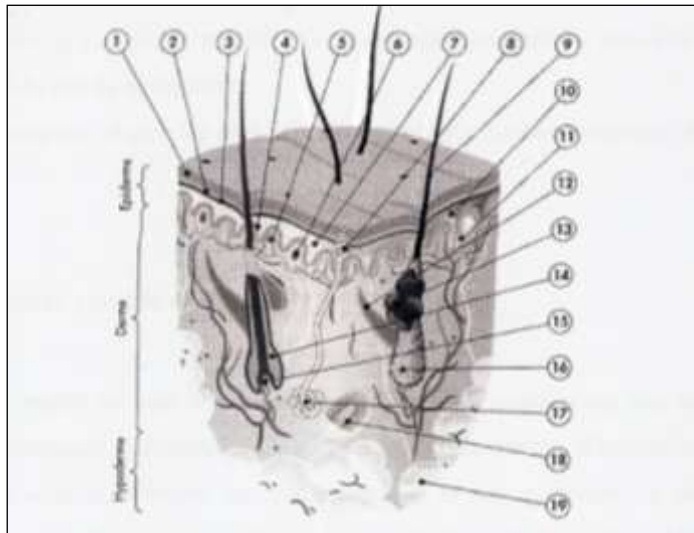


Figure 38 : Coupe de la peau (Goeb, 2004)

Légende : 1 couche cornée de l'épiderme, 2 couche granuleuse de l'épiderme, 3 couche de Malpighi, 4 membrane basale, 5 papille dermique, 6 corpuscule de Meissner, 7 disque de Merkel, 8 pore sudoripare, 9 poil, 10 terminaison nerveuse libre, 11 fibre nerveuse, 12 muscle érecteur de poil, 13 glande sébacée, 14 bulbe pileux, 15 papille pileuse, 16 follicule pileux, 17 glande sudoripare, 18 corpuscule de Pacini, 19 tissu adipeux

VIII-3 Quelques données sur le salicylate de méthyle :

Le tableau 11 montre que l'ester serait résorbé entre 40 à 60 minutes.

L'utilisation par voie topique montre que le salicylate de méthyle possède une certaine aisance à traverser la barrière cutanée.

Une fois appliqué, le salicylate de méthyle se métaboliserait en acide salicylique dans le derme et le tissu sous cutané selon certains ou alors juste après avoir été résorbé pour d'autres. **(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)**

Ce même ouvrage cite une étude où, douze personnes en bonne santé, âgées entre 21 et 44 ans, ont appliqué 5g de pommade avec 12,5% de salicylate de méthyle deux fois par jour pendant 4 jours. Le taux retrouvé dans les urines des premières 24 heures était de 15,5%.

La pénétration à travers la peau du salicylate de méthyle serait dépendante de différents facteurs :

- la concentration à laquelle il a été appliqué,
- le véhicule utilisé ; un temps de pénétration plus court étant observé avec un véhicule huileux par rapport à un véhicule aqueux,
- le pH de la peau,
- l'état sain ou abimé de la peau.

(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)

IX Utilisations du salicylate de méthyle :

IX-1 Anti-inflammatoires topiques :

IX-1-1 Rhumatismes :

L'application topique de salicylate de méthyle n'est pas récente ; celui-ci fut expérimenté chez des patients des hôpitaux de Lyon, soit comme succédané du salicylate de soude, soit comme analgésique à la fin du XIX^{ème} siècle. (*Avierinos, 1897 ; Lannois, Linossier 1896*)

Le salicylate de soude, analgésique, antipyrétique, topique des douleurs articulaires et musculaires, est rapidement résorbé après son absorption (décelable 10 mn après dans le sang) était utilisé dans les différentes formes de rhumatisme même infectieux, les arthropathies goutteuses et également en tant que cholagogue. (*Dorvault, 1995*)

Le salicylate de soude, pris par voie orale, n'était pas toujours bien supporté ; il a été noté des bourdonnements d'oreille, des bouffées de chaleur, une sorte d'ébriété salicylique et à plus forte dose des épistaxis, des céphalées, des délires, des collapsus cardiaques... L'action nocive du salicylate de soude pouvait également se retrouver sur les reins et surtout occasionner des troubles gastriques, dégoût des aliments, douleurs, malaise stomacal, vomissements. (*Avierinos, 1897*)

Ces mêmes médecins affirmaient que le salicylate de méthyle pourrait être substitué avec avantage, dans bien des cas, à l'usage interne du salicylate de soude, et épargnerait aux malades la plus grande partie des inconvénients. En ménageant les voies digestives, l'application permet l'absorption d'une plus grande quantité de médicaments. (*Avierinos, 1897*).

Au congrès de médecine de Nancy, en 1896, M. Lannois et M. Linossier relatèrent leurs observations sur les différents emplois du salicylate de méthyle. Ce dernier était employé dans les différentes formes de rhumatisme :

- rhumatisme articulaire aigu,
- rhumatisme articulaire subaigu,
- rhumatisme chronique déformant,
- rhumatisme blennorrhagique.

L'application de cette molécule était réalisée de manière particulière, comme le dit le docteur Siderey dans un article de la Presse médicale de 1897 : « Le mode d'application est très simple. Après avoir lavé le membre, on le place sur une feuille de guta-percha laminée et on fait tomber directement le médicament goutte à goutte sur les téguments de l'articulation malade, en prenant soin de l'entourer immédiatement de la feuille de guta-percha dont les extrémités doivent se recouvrir en réalisant un enveloppement parfait. On roule autour du pansement, pour le maintenir, une bande de flanelle que l'on serre aux deux extrémités, afin d'éviter l'évaporation du liquide. » L'écrit mentionne qu'il est indispensable que l'enveloppement soit bien fait et imperméable ; dans le cas contraire, des vapeurs diffusent dans l'atmosphère et n'ont aucune tendance à traverser la peau. Un autre médecin de l'hôpital de l'époque, le Docteur Josserand fait référence à une autre observation : un patient soulagé par une première application, ne le fut pas, suite à l'application du produit par son entourage ; vérification faite, le pansement était mal fait et l'urine ne contenait pas d'acide salicylique.

IX-1-2 Autres pathologies :

En dehors des rhumatismes, le salicylate de méthyle était utilisé :

- dans certaines affections douloureuses du thorax et des membres,
 - pseudo-névralgies du mal de POTT ; le mal de Pott fait suite à une primo-infection avec dissémination hémotogène du bacille tuberculeux. Le mal de Pott est en fait une tuberculose vertébrale atteignant le plus souvent un disque intervertébral et les deux corps vertébraux adjacents. Cliniquement, il se traduit par des douleurs rachidiennes, une raideur et une gibbosité (bosse due à une convexité postérieure, cyphose, de la colonne vertébrale) plus ou moins tardive. (*Manuila et al, 2004*)
 - douleur fulgurante du tabès ; maladie nerveuse d'origine syphilitique, caractérisée par des lésions dégénératives des racines postérieures et ces cordons postérieurs de la moelle épinière se manifestant par des troubles de la sensibilité profonde avec abolition des réflexes, hypotonie, des crises douloureuses paroxystiques de localisations diverses, une atteinte de certains nerfs crâniens et des troubles trophiques. (*Manuila et al, 2004*)
- sciatiques,
- névralgies douloureuses et points pleurétiques des tuberculeux. (*Avierinos, 1897*)

IX-1-3 Spécialités pharmaceutiques et préparations anti-inflammatoires à base de salicylate de méthyle :

Les articles ci-dessus illustrant les applications anti-inflammatoires ne datent pas d'aujourd'hui. L'ester est toujours utilisé pour ces propriétés mais pas comme tel ; il entre :

- Soit dans la composition de pommades et liniments commercialisés pour les douleurs articulaires ou musculaires. C'est ainsi qu'on le retrouve dans le baume AROMA, le baume chinois, le baume BENGUE, la crème INONGAN et CUROMAL bâton pour application cutanée. Ces spécialités appartiennent à la classe pharmaco-thérapeutique des topiques anti-inflammatoires. La BIAM (Banque de Données Automatisée sur les Médicaments) liste 12 différents produits topiques contenant du salicylate de méthyle entre 3 et 18%.

(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)

- Soit dans la composition de préparations officinales.

IX-1-3-1 Exemple de spécialités pharmaceutiques :

- Baume AROMA :

Composition (pour 100 gr de crème) :

- salicylate de méthyle 10 g
- essence de girofle 3 g
- essence de piment 200 mg
- excipients : eau purifiée, paraffine liquide légère, cire émulsionnable non ionique au céto-macrogol 800, lévomenthol, carbomère, trolamine



Figure 39 : Le baume AROMA

La monographie de cette crème indique une utilisation pour le traitement d'appoint local des douleurs des muscles, des tendons et des ligaments en raison de ses propriétés antalgiques et révulsives.

- INNONGAN crème

Composition (pour 100 gr de crème) :

- salicylate de méthyle 12,5 mg
- camphre racémique 1 g
- excipients : sedefos 75, glycérides polyglycolysés, menthol, eucalyptus essence, eau purifiée, paraffine liquide.

La monographie revendique les mêmes propriétés et indications que la crème précédente.

- Baume KAMOL



Figure 40 : Le baume KAMOL

Composition :

- camphre : 3 g
- capsaïcine : 0,125 g
- chloroforme : 3 g
- eucalyptus essence : 1,200 g
- menthol : 1,200 g
- salicylate de méthyle : 3 g

Traitement local d'appoint des douleurs musculaires et tendino-ligamentaires chez l'adulte.

IX-1-3-2 Exemple de préparations officinales :

On retrouve cette molécule entrant également dans la composition de pommades, crèmes ou lotions anti-inflammatoires appartenant aux préparations magistrales. En effet, le salicylate est inscrit sur la liste des « substances inscrites au TPN » du chapitre préparatoire du Tarex.

Ceci est illustré par une lotion aux propriétés antalgiques et révulsives, citée dans le manuel « Travaux pratiques de préparation et de conditionnement des médicaments » dont la formule est : (*Fonteneau, Klusiewicz, 2008*)

- alcool camphré 2 g,
- salicylate de méthyle 15 g,
- alcoolat de Fioravanti 20 g,
- salicylate de sodium 1 g,
- Teinture d'Arnica 0,58 g

X-1-4 Intérêt en médecine vétérinaire :

Le salicylate de méthyle présente également un intérêt en médecine vétérinaire pour ses propriétés anti-inflammatoires. Il est inclus dans une spécialité du laboratoire Virbac, la « pommade verte forte » dont la composition est la suivante :

1 g contient,

- 20 mg de Camphre,
- 25 mg de Salicylate de méthyle,
- 20 mg d'onguent populi,
- du colorant E110,
- et excipient aqueux qsp.



Figure 41 : pommade verte forte à usage vétérinaire

(www.virbac.ch/.../pommade-verte-forte-ad-us.-vet.html)

Cette pommade est destinée à l'usage externe chez les animaux de compagnie et de rente. Grace à son action antiseptique, antalgique et hyperémique, elle contribue à la diminution des douleurs inflammatoires et à la suppression des congestions. Elle est indiquée dans les affections articulaires ou musculaires, arthrite, hématomes, abcès, névrite.

IX-2 Antispasmodiques de diverses étiologies :

De par ses propriétés antispasmodiques mais également antalgiques, le salicylate de méthyle peut être utilisé dans les spasmes coronariens. (*Franchomme et al, 2001*)

Un ouvrage rapporte également l'utilisation du salicylate de méthyle pour soulager des coliques hépatiques en versant sur la région douloureuse, 60 à 80 gouttes.

(*Galliard, 1901*)

Ces propriétés antispasmodiques peuvent également être mises à profit pour les spasmes musculaires, après une épreuve sportive.

IX-3 Agents de saveurs :

En dehors de ses indications directement liées à ses propriétés pharmacologiques (anti-inflammatoires et antispasmodiques), le salicylate de méthyle est également utilisé comme agent de saveur

En effet, le salicylate de méthyle est connu pour l'odeur qu'il dégage lors de l'application des pommades qui l'incorporent ou lors du froissement des feuilles de *Betula lenta* par exemple et est utilisé à ses fins en pharmacie, parfumerie, cosmétique, alimentaire. Il est d'ailleurs classé comme agent de saveur et indiqué dans la fabrication de parfum sur le site du CSST.

Sa saveur est diversement décrite selon les auteurs : odeur forte et suave pour certains, odeur verte et camphrée pour d'autres ou encore odeur forte et particulièrement appréciée.

IX-3-1 Intérêt en médecine humaine :

Il entre ainsi dans la composition de nombreux produits retrouvés en officine, non plus comme principe actif mais comme excipient (substances sans activité thérapeutique entrant dans la composition du médicament ou utilisée pour sa fabrication). L'excipient a pour fonction d'améliorer l'aspect ou le goût, d'assurer la conservation, de faciliter la mise en forme et l'administration du médicament. Il sert aussi à acheminer la substance active vers son site d'action et à contrôler son absorption par l'organisme. L'excipient devrait avoir une innocuité parfaite (être bien toléré) ; néanmoins certains peuvent entraîner des réactions allergiques ou des intolérances individuelles : il s'agit des excipients à effet notoire. (www.cismef.org)

Exemples de produits :

- Desomedine collutoire,
- Hextril 0,1 % bains de bouche,
- Humex inhaler tampon imprégné pour inhalation et pour fumigation,
- Nazinette du Dr Gilbert,
- Strepsils fraise sans sucre, pastilles,
- Solacy pédiatrique comprimés pour suspension buvable

Fiche descriptive abrégée de Solacy (www.vidal.fr)

Par comprimés ;

- L-cystine, 36,3 mg
- soufre précipité, 11 mg
- rétinol acétate, 2 mg
- *saccharomyces cerevisiae*, 38,7 mg
- Excipients : cellulose microcristalline, magnésium stéarate, acide citrique, sodium cyclamate, fraise arôme,(maltodextrine, gomme arabique, dextrose, gamma-undécalactone acide butyrique, butyryllactate de butyl-isobutyrate de cinnamyle, diacétyle, di-n-propylcétone, isovalérianate d'éthyle, acétate d'héliotropyle, octine carbonate de méthyle, **salicylate de méthyle**, éthylvanille, vanilline, maltol, éthylmaltol, pipéronal bêtanatphtyléthyléther, benzaldéhyde), saccharose.



Figure 42 : comprimés de Solacy pédiatrique

IX-3-2 Autres intérêts :

En dehors de son utilisation comme excipient dans les médicaments, la fragrance du salicylate de méthyle est particulièrement appréciée en parfumerie, en droguerie (encre, détergents, solvants pour insecticides) dans les produits d'hygiène corporelle et dans les produits alimentaires. *(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)*

Concernant les produits d'hygiène, le salicylate de méthyle entre dans la composition de certains dentifrices et sa concentration ne peut pas dépasser 2%. En 2002, dans les supermarchés norvégiens, sur 71 dentifrices différents deux contenaient du salicylate de méthyle comme agent de saveur. *(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)*

Dans le domaine agroalimentaire, le salicylate de méthyle est additionné dans le but de conférer un goût spécifique. Compte tenu du caractère secret de la formulation de certaines saveurs, il est difficile d'obtenir des informations concernant la teneur en ester.

On peut citer la teneur de certaines denrées alimentaires en salicylate de méthyle grâce aux données de la FEMA (American Flavouring Extraxt Manufacturer's Association) : boissons non alcoolisées (59 ppm), glace (27 ppm), bonbons (840 ppm), chewing-gum (3900 ppm), sirops (200 ppm). *(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)*

On peut illustrer cet intérêt d'agent de saveur en citant la formulation de certaines essences artificielles de fruits employées en parfumerie et en agroalimentaire : *(Valnet, 1994)*

- Essence de fraise : 5 parties d'éther acétique, 3 parties d'éther amylacétique, 2 parties d'éther amylbutyrique, 5 parties d'éther butyrique, 1 partie d'éther formique, **1 partie d'éther méthylsalicylique (autre nom du salicylate de méthyle)**, 1 partie d'éther nitreux, 2 parties de glycérine et 100 parties d'alcool.
- Parfum artificiel de framboise : acétylméthylcarbinol (0,3%), diacéthyle (0,2%), acétate d'éthyle (1%), acétate d'isobutyle (4%), caproate d'éthyle (1%), caproate d'isoamyle (1%), acétate d'hexamyle (1%), acétate d'hexényle (1%), acétate de benzyle (5%), méthylbutanol (1%), hexanol (0,5%), hexénol (0,5%), bêta-ionone (2,5%), méthylionone (2,5%), essence d'iris concrète (1,5%), aldéhyde anisique (0,5%), benzaldéhyde (0,5%), alcool phényléthylique (5%), **salicylate de méthyle (1%)**, salicylate de bornyle (1%), essence de girofle (1%), essence de Portugal (5%), essence de géranium (1%), coumarine (2%), vanilline (3%), méthylphénylglycidate d'éthyle (40%), benzylidene-isopropylidène-acétone(10%), méthoxyacétoxyacétophénone (60%), benzoate d'éthyle (1%).

IX-4 Autres utilisations du salicylate de méthyle :

Le salicylate est également utilisé pour d'autres indications :

- antiseptique léger dans les produits d'hygiène buccale à une concentration de l'ordre de 0,0001% à 0,6%,
- agent révulsif, chauffant dans les produits de massage sportif, divers OTC aux USA indiqués dans la désaccoutumance au tabac, le traitement des furoncles, le traitement des boutons de fièvre, les pellicules, la dermite séborrhéique, le psoriasis et des lotions cutanées astringentes. La FDA (Food and Drug Administration) dit que n'importe quel médicament contenant plus de 5% de salicylate de méthyle doit le mentionner et que le produit doit être tenu hors de la portée des enfants. (*Comité d'experts sur les produits cosmétiques*)

X Propriétés et indications de l'huile essentielle de Gaulthérie :

Compte tenu de la composition de l'huile et de sa teneur quasi-exclusive en salicylate de méthyle, il est légitime de retrouver pour l'huile, les mêmes propriétés et indications que la molécule majoritaire. Cependant, certaines propriétés de celle-ci, ne sont pas utilisées ou mises à profit. On peut alors se demander, s'il s'agit d'un manque de documentation ou d'études favorables ou bien s'il s'agit d'une forme d'utilisations inappropriées ou inadéquates à l'huile. En effet, les propriétés anti-infectieuses notamment antifongiques du salicylate, bien que mineures, ne sont pas du tout revendiquées pour l'utilisation de l'huile.

A l'inverse, d'autres propriétés de l'huile ne sont pas expliquées, ni par la présence du salicylate de méthyle, ni par des études ou une documentation scientifiques et adaptées. Celles-ci résultent peut-être de croyances ou d'utilisations anciennes.

X-1 Propriétés de l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. :

Etant donné que les propriétés du salicylate de méthyle, constituant principal de l'huile, ont été développées précédemment, nous ne rentrerons pas dans le détail des propriétés de l'huile ; celles-ci étant directement corrélées à celles vues dans les chapitres précédents.

X-1-1 Propriétés en accord avec celle du salicylate de méthyle :

- anti-inflammatoires,
- fébrifuges,
- antirhumatismales
- antispasmodiques,
- antitussives, celles-ci résultant des propriétés antispasmodiques,
- révulsives, propriétés de provoquer un afflux de sang et de réchauffer une partie du corps.

En dehors de ces propriétés thérapeutiques, elle est également un agent se saveur en accord avec le salicylate de méthyle.

X-1-2 Autres propriétés de l'huile essentielle :

D'autres propriétés sont ainsi revendiquées pour l'huile essentielle telles que :

- vasodilatatrices et hypotensives,
- vulnérantes, propriétés de guérir les blessures, les plaies,
- stimulantes et régénérantes des cellules hépatiques,
- drainantes urinaires,
- exfoliantes.

Ces différentes propriétés sont justes mentionnées dans le présent exposé et ne sont pas développées simplement par manque de documentation et de connaissances. (**Franchomme et al, 2001**)

Selon la société obstétricale, elle pourrait avoir une action sur le gonocoque (*Neisseria gonorrhoeae*).

X-2 Indications thérapeutiques :

Les indications thérapeutiques sont corrélées aux précédentes propriétés :

- tendinites, arthrites, rhumatismes, arthrose, épicondylites, polyarthrites rhumatoïdes,
- crampes et contractures musculaires
- artériosclérose, hypertension, coronarite (crise),
- fatigue hépatique,
- spasmes de toutes étiologies,
- céphalées.

X-3 *Gaultheria procumbens* L. « l'huile des sportifs » :

De par ses propriétés, l'huile est souvent caractérisée comme « l'ami des sportifs ». En effet, elle est très utile que ce soit avant le sport, de par ses propriétés révulsives pour chauffer les muscles, ou bien après en massage pour détendre, relaxer les muscles. Elle est également bien entendu utile en cas de contusions ou entorses post-effort.

X-4 Autres indications :

- en tant qu'agent de saveur :

L'essentiel de ces indications sont celles dues à l'effet aromatisant dans :

- les bonbons (260 à 5000 ppm),
- les boissons non alcoolisées (10 à 56 ppm),
- les glaces (44 ppm),
- les chewing-gums (3900 ppm),
- les préparations pour hygiène dentaire, combinée avec le menthol et l'eucalyptus.

(Comité d'experts sur les produits cosmétiques)

On retrouve aussi une boisson gazeuse aux extraits végétaux dans les vieux ouvrages avec 4 gouttes d'HE de wintergreen, 2 gouttes de sassafras, 1 goutte de clou de girofle et environ 120 gr d'alcool. (**Duke, 1986**)

- dans l'acariose des abeilles

Elle est également indiquée dans le traitement de l'acariose des abeilles due au *Varroa jacobsoni*. Le *Varroa* (*Varroa jacobsoni*) est un acarien (arachnide) d'origine asiatique qui a été découvert en France en 1982. Il est maintenant bien connu des apiculteurs, du moins pour les dégâts qu'il peut occasionner dès lors qu'il tend à pulluler. Ce parasite de la famille des Gamasidés s'attaque aux abeilles adultes, mais également aux larves et aux nymphes, autrement dit au couvain.

Comme tout parasite le Varroa vit aux dépens de son hôte, et dans la mesure où une même abeille peut en héberger plusieurs, on imagine aisément que la dite abeille finisse par dépérir, et même à périr tout court. Au niveau du couvain cette acariose génère souvent des malformations, ce qui hypothèque le devenir de l'insecte, et à terme celui de la colonie.

Suite à une prolifération sévère, et non traitée, une ruche peut se voir totalement dépeuplée en quelques années. La petitesse du parasite ajoute évidemment au caractère insidieux de son attaque, et bien souvent ce type d'acariose est découvert à un stade déjà avancé.

Le varroa se guide surtout par olfaction et repère les odeurs émises par la larve (acide palmitique et dérivés) au cours des 2 jours précédant l'operculation. La diffusion d'huiles essentielles de type *Gaultheria procumbens*, gêne considérablement par confusion olfactive le repérage des stades larvaires à parasiter.

Cette méthode qui limite fortement la population de parasites doit accompagner les périodes de fort développement de la colonie : préparation aux miellées de printemps ou stimulation de la ponte pour la construction de la grappe hivernale. (**Brion et al, 1978 ; www.apimiel.fr**)

Une expérience est rapportée par un certain Monsieur Baker, qui a entretenu dans une ruche atteinte d'acariose, un flacon contenant 28gr d'essence de wintergreen (salicylate de méthyle) muni d'une mèche protégée par une toile métallique. Le flacon fut installé en juillet 1937, lorsque le mal fut découvert et laissé tout l'hiver. La colonie donna une bonne récolte en 1938. (**Apiculture française**)

XI Voies et formes d'utilisations de l'huile :

XI-1 Voie orale :

Cette voie est très peu utilisée.

C'est la voie pour tous les problèmes de foie de par ses propriétés stimulantes et régénérantes hépatiques non élucidées.

Les manuels d'aromathérapie l'emploient à raison d'une goutte pure sous la langue trois fois par jour ou diluée dans du miel ou sous un comprimé neutre. Rien ne nous empêcherait de l'utiliser sur un Spasfon lyoc par exemple, afin d'agir à deux niveaux si besoin : troubles hépatocytaires et douleurs abdominales.

On la retrouve également associée avec deux autres huiles essentielles dans ces troubles hépatiques, le thym à thujanol et le lédon du Groenland : « prendre deux gouttes du mélange gaulthérie 1 ml, thym à thujanol 3 ml et lédon du Groenland 2 ml sur un comprimé neutre ou dans une cuillère à café de miel deux fois par jour pendant trois semaines ».

D'autres ouvrages l'interdisent par voie orale et en diffusion. (**Raynaud, 2006**)

Au vu des différents effets indésirables du salicylate de méthyle par voie orale et de sa toxicité, il semble préférable de ne pas utiliser la voie orale. D'autres solutions thérapeutiques sont possibles pour ce genre d'indication.

XI-2 Voie cutanée :

La voie cutanée est la voie idéale d'utilisation des huiles essentielles qui agiront au niveau local mais également de manière plus profonde dans l'organisme, les actifs traversant facilement la peau et les muqueuses. Nous pouvons dire que la voie cutanée présente trois avantages : une action rapide, prolongée et moins toxique. (**Franchomme et al, 2001**)

Les huiles essentielles sont lipophiles et pénètrent facilement les différentes couches cutanées avant de diffuser dans la microcirculation périphérique puis dans la circulation sanguine générale. (**Baudoux, 2008**)

C'est donc la voie de prédilection pour l'utilisation de notre huile. Qui plus est, la voie cutanée est ici bien adaptée aux indications principales de l'huile de Gaulthérie (révulsive, anti-inflammatoire musculaire et articulaire)

Par voie cutanée, pures ou plus généralement mélangées à une huile végétale, les huiles essentielles peuvent servir à frictionner certaines parties du corps. Le massage permettra une pénétration plus rapide des actifs dans l'organisme.

Elle peut soit être utilisée seule en la diluant dans une huile végétale pour diminuer une réaction cutanée éventuelle, soit en l'incorporant dans un mélange d'huiles essentielles toujours diluée dans une huile végétale. Exceptionnellement, elle pourra être utilisée pure mais en petites quantités.

Les huiles essentielles peuvent être utilisées pures, unitaires ou en mélange à condition d'éviter les HECT photosensibilisantes, dermocaustiques, allergisantes, et d'éviter les peaux sensibles (enfants), allergiques et les muqueuses. (**Baudoux, 2008**)

Nous la retrouvons aussi intégrée dans certaines préparations pharmaceutiques directement prêtes à l'emploi.

XI-2-1 Rôle des huiles végétales :

Les huiles végétales sont en fait un support pour l'utilisation des huiles essentielles. Elles permettent de diluer celles-ci, et donc par conséquent de diminuer les éventuels effets indésirables : dermocausticité, allergie....

Nous pouvons dénombrer une petite vingtaine d'huiles végétales aux propriétés diverses et variées : adoucissantes, cicatrisantes, émollientes,....

Théoriquement, n'importe quelle huile végétale peut être employée, même celle d'arachide ou d'olive. Cependant, outre une question de confort (odeur, texture...), les propriétés de cette huile de support doivent systématiquement être prises en compte. **(Festy, 2008)**

L'huile végétale d'arnica, bien connue pour ses capacités antidouleur, complètera à merveille l'action des huiles essentielles anti courbatures ou anti-inflammatoires. De la même façon, celle de millepertuis qui possède des propriétés décongestionnantes, anti-inflammatoires et antalgiques, sera intéressante pour les massages anti douleurs. Il faut tout de même faire attention avec cette huile de millepertuis, réputée photosensibilisante, et qui ne devra pas être appliquée avant une exposition solaire ; cette remarque étant particulièrement intéressante pour les sports de plein air. **(Festy, 2008)**

XI-2-2 Pure, seule ou associée dans une huile végétale :

Seule, elle sera appliquée en regard de l'organe ou sur une partie du corps à soulager rapidement, dans les arthrites, les rhumatismes, les tendinites, les douleurs musculaires, les courbatures... Au vu des recommandations, il semble préférable de l'utiliser diluée et associée à une huile végétale ou une autre base telle une pommade. La dilution dépend de l'endroit d'application et de l'action recherchée. Pour les actions musculaires, tendineuses et articulaires, une dilution à 10% d'HECT est privilégiée. **(Baudoux, 2008)**

Elle sera alors diluée dans une huile végétale de noisette ou d'arnica en onctions à raison de III gouttes de chaque et renouvelé trois fois par jour.

Associée, elle le sera avec des huiles essentielles synergiques (propriétés anti-inflammatoires, antispasmodiques) ou complémentaires (décontractantes par exemple), comme nous pouvons le voir dans les formules suivantes.

Quelques exemples de formules :

Rhumatismes :

- HE *Rosmarinus officinalis camphoriferum* (camphre) II gouttes
- HE *Laurus nobilis* II gouttes
- HE ***Gaultheria procumbens*** I goutte
- HE *Lavandula x burnatii* III gouttes
- HE *Eucalyptus citiodora* II gouttes
- HV Arnica X gouttes

Entorse :

- HE *Helichrysum italicum* I goutte
- HE *Mentha piperita* I goutte
- HE *Eucalyptus citiodora* I goutte
- HE *Laurus nobilis* I goutte
- HE ***Gaultheria procumbens*** I goutte
- HV Arnica III gouttes

Douleur musculaire :

- HE *Lavandula x burnatii* 1ml
- HE *Artemisia dracunculus* 1 ml
- HE *Rosmarinus officinalis camphoriferum* (camphre) 1mL
- HE ***Gaultheria procumbens*** 1ml
- HV Arnica 3 ml
- HV Millepertuis 3ml

Les huiles essentielles associées dans les précédentes formules sont soit synergiques, soit complémentaires à la Gaulthérie.

Huiles essentielles d'action synergique :

- *Eucalyptus citriodora* est riche en aldéhyde terpénique (le citronnellal) et revendique ainsi des actions calmantes et anti-inflammatoires.
- *Lavandula x burnatii* est caractérisé par la présence d'acétate de linalyle (45%), esters en C₂ c'est-à-dire bénéficiant de propriétés anti-inflammatoires mais nettement moins efficaces que le salicylate de méthyle, ester en C₇ et dont l'activité anti-inflammatoire est maximale.

(Franchomme et al, 2001)

Ces deux premières huiles sont plutôt synergiques à la gaulthérie couchée.

Huile essentielle d'action complémentaire :

- *Helichrysum italicum* est l'huile la plus puissante pour réduire les hématomes. Cette propriété est due à la présence de β -diones, les italidiones I, II et III. Elles agissent en évitant l'apparition de l'hématome ou bien en favorisant sa résorption par un mécanisme de chélation de la fibrine. Cette action est due au passage de la forme dionique à la forme énolique. Nous comprenons donc tout l'intérêt de l'associer à la Gaulthérie.
- *Laurus nobilis* présente une composition complexe avec comme molécule principale, le 1-8 cinéole n'ayant pas d'action intéressante dans notre cas. Elle contient de l'eugénol et un dérivé méthyl-ether de celui-ci. Elle est donc intéressante pour ses propriétés anesthésiantes, calmantes et donc antalgiques.
- *Rosmarinus officinalis camphoriferum* (camphre), comme son nom l'indique, est composé de camphre à raison de 30%. Le camphre est une cétone bicyclique ayant une action stimulante à faible dose et une action relaxante et décontractante musculaire à des doses supérieures mais non toxique. Le camphre est d'ailleurs souvent intégré dans les pommades et crèmes à visées anti-inflammatoires.
- *Artemisia dracunculus* (l'estragon) est riche en phénol méthyl-éther avec plus de 60% de chavicol et en coumarines. Cette molécule, encore dénommée estragole, est particulièrement efficace dans les troubles spastiques de toutes étiologies : dysménorrhées, spasmophilie. C'est donc une antispasmodique neuromusculaire intéressante également dans les sciaticues. La présence de coumarines, aux propriétés anticoagulantes, peut être mise à profit pour éviter les hématomes.
- *Mentha piperita* est constituée essentiellement de menthol et de menthone. Le menthol, phénol de série monocyclique, est intéressant pour ses propriétés anesthésiantes et son effet frais sur les douleurs et ce qu'on appelle les « coups ».

(Franchomme et al, 2001)

Ces cinq huiles sont plutôt complémentaires.

A ces sept huiles, nous pouvons rajouter une autre huile essentielle intéressante, et déjà mentionnée lors des sources de salicylate de méthyle, qui n'est autre que celle de *Gaultheria fragrantissima*. Sa composition importante en salicylate de méthyle peut lui permettre d'être substituée à celle de *Gaultheria procumbens* L. en l'absence de cette dernière.

XI-2-3 Exemples de spécialités à base d'huile essentielle de wintergreen :

On la retrouve dans divers produits prêts à l'usage, tout particulièrement chez les laboratoires spécialisés dans les huiles essentielles.

Puressentiel effort musculaire :



Cette huile de massage est destinée à aider à prévenir et soulager les tensions musculaires et les articulations sensibles.

Elle est également préconisée pour les sportifs avant l'effort pour chauffer le muscle et après l'effort pour décontracter.

Figure 43 : Puressentiel effort musculaire

Puressentiel roller articulations aux 14 huiles essentielles :



Comme le nom l'indique, 14 huiles essentielles dont celle de *Gaultheria procumbens* L. sont associées dans ce roller, intéressant pour sa facilité d'emploi, pour soulager le mal de dos, les épaules, la nuque, les poignets, les genoux. C'est un roller qu'il convient d'appliquer en regard de la partie du corps douloureuse.

Figure 44 : Puressentiel articulations roller aux 14 Huiles essentielles

XII Effets indésirables et précautions d'emploi :

Ce paragraphe est directement inspiré des propriétés et de la toxicité du salicylate de méthyle compte tenu de la composition de l'huile.

- dermocausticité :

L'huile peut en effet avoir une action irritante sur la peau surtout sur les peaux sensibles, due à son action révulsive, vasodilatatrice et échauffante. (**Zhiri, Baudoux, 2008 ; Roux, 2008**). Il conviendra donc de l'exclure chez les personnes dont la peau est sensible. Suivant les ouvrages, elle est déconseillée aux enfants de moins de douze ans et aux enfants de moins de six ans. De manière générale, et par mesure de précaution, l'huile sera déconseillée chez les enfants de moins de 12 ans ; la peau des enfants étant particulièrement fragile. Il est également conseillé, pour diminuer la dermocausticité de l'huile de la diluer dans une huile végétale.

- Allergie aux salicylés :

A coté de cette dermocausticité, le salicylate de méthyle peut causer des dermites par allergie de contact et des réactions anaphylactiques. (**Chan, 1996.**) Comme tous médicaments contenant le dérivé salicylé, une allergie est connue. Il convient donc de s'informer sur une éventuelle allergie aux dérivés salicylés. Si le patient ignore cette particularité, il peut lui être conseillé d'appliquer une goutte au niveau du pli du bras afin de voir une éventuelle réaction d'hypersensibilité.

Un cas d'œdème laryngé est d'ailleurs rapporté suite à l'ingestion accidentelle d'huile essentielle de gaulthérie.

- Précautions d'emploi avec les anticoagulants oraux :

Comme on a pu le voir précédemment, le salicylate de méthyle et par conséquent l'huile de gaulthérie, possède une activité anticoagulante. Celle-ci peut se rajouter à l'action des médicaments indiqués.

Une étude rapporte un cas d'élévation de l'INR, suite à l'utilisation topique de salicylate de méthyle, chez une patiente préalablement traitée et stabilisée sous Warfarine. La femme, âgée de 22 ans, a présenté un INR de 12,2 après avoir appliqué sur ses genoux un gel antalgique pendant 8 jours. La potentialisation de l'action anticoagulante a été attribuée à la petite dose de salicylate de méthyle. Une interaction similaire avait été rapportée auparavant avec des doses importantes de salicylate de méthyle ; ce cas indique cependant que l'interaction peut survenir avec des plus petites doses. Dans ce cas, deux notions sont importantes : celle de petite dose de salicylate mais aussi celle de patient stabilisé.

(Joss, Leblond, 2000)

Cette interaction est également mentionnée dans deux autres articles

A ce sujet, « Santé Canada », équivalent du réseau de pharmacovigilance en France, a rédigé un référentiel intitulé « interactions de la Warfarine avec des médicaments, des aliments et des produits de santé naturels », où est cité expressément « thé des bois aussi appelé salicylate de méthyle »

Les patients traités par Warfarine et par autres AVK doivent être informés de ce risque.

- Précautions d'emploi chez les femmes enceintes :

Compte tenue de la tératogénécité du salicylate de méthyle et du passage transplacentaire de l'ester, l'huile essentielle de gaulthérie couchée ne sera pas utilisée chez les femmes enceintes.

De plus, l'utilisation des huiles essentielles ne constituent pas un traitement de première intention de n'importe quelle pathologie. D'autres moyens de traitements des douleurs, dont l'innocuité est démontrée, semble plus judicieux.

Les différents manuels d'aromathérapie revendiquent cette restriction d'emploi.

Pour résumer, il n'existe pas de contre indications formelles aux doses normales d'utilisations mais il convient de respecter quelques précautions d'emploi, à savoir :

- éviter chez les enfants, les femmes enceintes, et les personnes à peaux sensibles,
- attention aux patients sous traitement anticoagulant,
- attention à l'allergie aux salicylés,
- préférer diluer l'huile essentielle dans une huile végétale.

XIII Bilan pratique sur l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L. :

Après toute cette étude sur l'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* L., et son composant majoritaire, le salicylate de méthyle, nous pourrions terminer ce travail par l'élaboration d'une fiche pratique sur l'huile essentielle de gaulthérie couchée en thérapeutique, qui pourrait d'ailleurs être réalisée pour toutes les huiles essentielles disponibles, afin d'une part de faciliter leurs utilisations et d'autre part d'éviter d'éventuels désagréments.

Définition de l'huile :

Nom : *Gaultheria procumbens* L.

Partie utilisée : feuille

Mode d'obtention : distillation par entraînement à la vapeur d'eau

Chémotype : Salicylate de méthyle

Propriétés :

Anti inflammatoire

Antalgique

Antispasmodique

Révulsive

Indications :

Douleurs rhumatismales, arthrites, épicondylites, tendinites...

Préparation aux efforts musculaires

Spasmes de toutes étiologies

Voie et forme d'utilisation :

Réservé à la voie cutanée,

En massage, en regard de la partie douloureuse, inclus ou non dans un support huileux, associée ou non avec des huiles essentielles synergiques et complémentaires (*Helichrysum italicum*, *Lavandula x burnatii*, *Eucalyptus citriodora*)

Restriction d'emploi :

Attention aux peaux sensibles y compris les enfants

Allergie aux salicylés

Pas d'utilisation chez la femme enceinte

Précautions avec les patients traités par anticoagulants oraux

CONCLUSION :

La gaulthérie couchée, plante originaire d'Amérique du nord, du Canada ou encore de Chine, appartient à la famille des Ericacées. D'un point de vue botanique, elle reprend les différentes caractéristiques de cette famille : feuille penninervée et de forme éricoïde, corolle urcéolée, fleur de type 5, ovaire supère...

La plante est utilisée en thérapeutique, sous forme d'huile essentielle, obtenue par distillation par entraînement à la vapeur d'eau de ses feuilles.

Dotée de pouvoir anti inflammatoire, antalgique, antispasmodique et révulsif, l'essence est utilisée à cet escient sous forme d'application cutanée, soit seule, unitaire ou associée dans des supports huileux, soit intégrée directement dans des spécialités commercialisées.

Mis à part ses propriétés thérapeutiques, l'huile essentielle de gaulthérie est utilisée comme excipients ou dans différents domaines (agroalimentaires, cosmétiques), comme agent de saveur. L'odeur de l'huile essentielle ainsi que ses propriétés thérapeutiques sont dues à la présence d'un ester, le salicylate de méthyle comme constituant majoritaire à hauteur de 99% et plus (99,37 % selon nos calculs).

L'étude de la composition de l'huile à travers les bulletins d'analyse met en évidence, d'une part l'importance du salicylate de méthyle et d'autre part que la composition est fluctuante selon les lots (de deux à vingt molécules).

Certaines des propriétés du salicylate de méthyle n'ont encore pas été mises à profit dans l'utilisation de l'huile essentielle, et notamment ses propriétés antifongiques. A l'inverse, d'autres indications, en l'occurrence hépatiques, ne sont pas éclaircies.

Cette huile essentielle, peu connue du grand public et encore peu étudiée, est destinée et particulièrement prisée par une catégorie spécifique d'usagers: les sportifs.

Son utilisation devrait s'accroître en raison du retour à la nature et aux médecines douces. Elle est une bonne alternative aux pommades et médicaments à base d'AINS, pas dénués d'effets indésirables.

GLOSSAIRE

Accrescent : Se dit, en botanique, d'un organe qui, normalement, se trouve d'abord indépendant d'une autre partie de la plante, et qui, ensuite, vient s'y souder. Cette évolution caractéristique survient le plus souvent au cours et autour de la formation des fructifications.

Alambic : Appareil à distiller de forme variable constitué d'une chaudière (cucurbite) où l'on place les matières premières soumises à la distillation, d'un vase d'expansion des vapeurs surmonté d'un couvercle (chapiteau) auquel est ajusté un tube d'évacuation des vapeurs menant à un système de condensation (serpentin).

Apozème : Décoction ou infusion d'une ou de plusieurs substances végétales, à laquelle on ajoute divers autres médicaments simples ou composés.

Capsule : Fruit sec déhiscent issu d'un ovaire formé de plusieurs carpelles soudés entre eux. Voir : follicule, gousse.

Carminatif : Se dit d'une substance ayant la propriété de faciliter l'expulsion des gaz de l'intestin.

Concrescent : Se dit, en botanique, pour désigner plusieurs organes d'abord distincts, qui se développent en se soudant ensemble.

Décoction : Opération d'extraction et de dissolution partielle consistant à maintenir en contact une matière, une drogue végétale avec de l'eau potable à ébullition pendant une durée de 15 à 10 minutes.

Déhiscent : Se dit des fruits ou d'un organe s'ouvrant naturellement à maturité pour libérer les graines, le pollen ou des spores.

Emménagogue : Se dit d'une substance qui favorise ou régularise l'écoulement des règles.

Epiphyte : Plante ayant comme support une autre plante sans qu'il y ait de relation de parasitisme.

Hermaphrodite : Se dit d'une fleur bisexuée, c'est à dire portant des organes mâles et femelles.

Hétérochlamyde : Se dit d'une fleur ayant sépales et pétales, c'est-à-dire un périanthe différencié en calice et corolle.

Hypogyne : Terme botanique, qualifiant les fleurs dont l'androcée et le gynécée sont situés au-dessous de l'ovaire, c'est-à-dire directement sur le pédoncule.

Intrastaminal : Adjectif qualifiant la disposition du disque nectarifère à l'intérieur du verticille d'étamines.

Isocarpellé : Se dit d'un gynécée constitué d'un nombre de carpelles égal au nombre fondamental de la fleur

Loculicide : Se dit d'une capsule dont les fentes des déhiscences sont situées au niveau des loges.

Macération : Mise en contact pendant plusieurs heures d'une matière première, dont on veut extraire certains constituants, avec un solvant approprié (eau, alcool, huile), à froid.

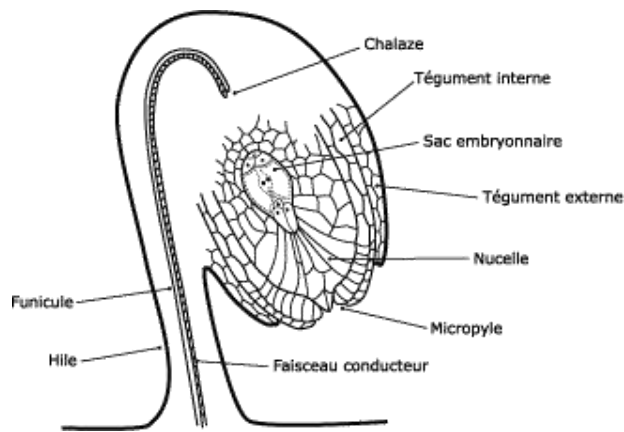
Mucilage : Substance végétale qui se gonfle sous l'action de l'eau, en prenant une consistance gommeuse qui lui donne des propriétés adhésives et épaississantes. Les mucilages sont utilisés comme régulateur du transit intestinal.

Mycorhize : Symbiose entre un champignon et une plante au niveau de sa racine.

Obdiplostémone : Se dit d'une fleur ou d'un androcée ayant deux verticilles d'étamines dont l'externe est opposé à la corolle (les pétales).

Obovale : Se dit des feuilles ayant la forme elliptique, mais l'extrémité supérieure plus large que la base, de manière à figurer un ovale renversé, ainsi que l'indique le mot.

Ovule : Organe naissant du placenta à l'intérieur de l'ovaire, abritant l'œuf (ou embryon) après fécondation et évoluant en graine à maturité



Organisation générale d'un ovule d'Angiosperme

Rob : suc de fruit épaissi par évaporation qui se consommait comme remède juste avant sa fermentation.

Saprophyte : Se dit d'une plante se nourrissant de matières organiques en décomposition. C'est le cas de nombreuses plantes épiphytes.

Septicide : Se dit d'une capsule dérivée d'un ovaire fécondé dont les fentes de déhiscence sont situées au niveau des septums. En cas de déhiscence septicide, la placentation est ordinairement axile, avec, en général, la formation de parois ou septums.

Stomachique : Se dit d'une substance qui favorise un fonctionnement normal de l'estomac.

Tanin : Substance d'origine organique que l'on trouve dans pratiquement tous les végétaux, et dans toutes leurs parties (écorces, racines, feuilles, etc.), caractérisées par leur astringence (sensation de dessèchement en bouche).

Certains tanins auraient des propriétés antioxydantes, expliquant certains effets bénéfiques du vin sur la santé (protection cardio-vasculaire à doses modérées).

Tenuinucellé : Se dit de l'ovule, lorsque la cellule mère archégoniale ne subit aucune mitose préliminaire tangentielle et donne directement la cellule mère des mégaspoires, sans formation d'une calotte.

Unitégumenté : Se dit d'un ovule ayant une seule enveloppe autour du nucelle (dans les groupes évolués comme les *Asteridae*).

ANNEXES

LES ANNEXES SONT SUR LA VERSION PAPIER

- Annexe 1 : Classification de Cronquist
- Annexe 2 : Bulletins d'analyses des lots d'huiles essentielles de *Gaulthéria procumbens L.* des laboratoires ***Pranarom International***
- Annexe 3 : Extrait de la liste des substances inscrites au TPN du chapitre préparatoire du Tarex

BIBLIOGRAPHIE

Apiculture française

Revue éclectique d'apiculture, volume 45

1939

Aromanews, Gaultheria procumbens, N°17

Périodique trimestriel

Lettre d'information du N.A.R.D. (Natural aromatherapy research and development)

AVIERINOS Denis (1897)

Contribution à l'étude Clinique du Salicylate de Méthyle

Thèse pour le diplôme de docteur en médecine, Montpellier

AYMONIN Gérard, BERNARD-NENAULT Chantal, BOURGEAU Edouard et al.

Dictionnaire de la Botanique

Paris, Encyclopédia Universalis et Albin Michel, 1999, 1510p.

BAUDOUX Dominique

Cahiers pratiques d'aromathérapie selon l'école française

INSPIR édition, 2008, 187 pages

BELKAHIA C., ZAKRAOUI L.

Cours sur les Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens

Médecine Interne de Tunis

BOULLARD Bernard

Plantes & champignons

Paris, Estem édition, 1997

BOULLARD Bernard

Plantes médicinales du monde : Croyances et Réalités

Paris, Estem edition, 2001, 660 pages

BOULANGER-DAUSSE & Cie

Essais sur nos préparations galéniques

Laboratoire pharmaceutique de DAUSSE Ainé, 2^{ème} édition

Paris, 1909

BREMNESS Leslev

Plantes aromatiques et médicinales 700 espèces

Paris, Larousse, 2005, 304 pages

BRION A.J., MOLLEREAU H., FONTAINE M.

Vade-mecum du vétérinaire : formulaire vétérinaire de pharmacologie, de thérapeutique et d'hygiène

Université de Californie, Vigot, 1978, 813 pages

BRUNETON Jean

Plantes toxiques: Végétaux dangereux pour l'homme et les animaux, 2^{ème} édition

Paris, EMinter Tec&Doc, 2001

BRUNETON Jean

Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales

Paris, Tec & Doc EMInter, 1999, 1120p.

CERBELAUD R.

Formulaire des principales spécialités de Parfumerie et de Pharmacie

Paris, pharmacien CERBELAUD R., 1920.

CHABASSE Dominique, GUIGEN Claude, CONTET-AUDONNEAU Nelly

Mycologie médicale

Paris, Masson, 1999, 323p

CHADEFAUD M. EMBERGER L.

Traité de botanique tome II fascicule 2 les végétaux vasculaires

Masson et Cie, 1960

CHAN T.Y.K.

Potential dangers from topicals preparations containing methyl salicylate

Human & experimental toxicology 1996, vol. 15, n°9, pp. 747-750 (34 ref.)

Comité d'experts sur les produits cosmétiques

Plants in cosmetics-Potentially harmful components volume III

Editions du Conseil de l'Europe, 269 pages

COMMUNICATION DU LABORATOIRE PRANAROM INTERNATIONAL

COUIC MARINIER Françoise

Huiles essentielles : l'essentiel

Conseils pratiques en aromathérapie pour toute la famille au quotidien

Strasbourg, Centre Alsacien de Reprographie, 2008, 162p

COUPLAN François

L'album des plantes et des fleurs

L'identification des familles botaniques

Delachaux et Niestlé, 2001, 192 pages

CRONQUIST A. (1988)

The Evolution and Classification of Flowering Plants.

The New York Botanical Garden. New York.

DEVAU Gabriel (1935)

L'intoxication par le Salicylate de Méthyle

Thèse pour le diplôme d'état de docteur en médecine, Paris

DEVOGE Patrice (1990)

Contribution à l'analyse d'huiles essentielles et d'extraits végétaux participant à l'activité d'un médicament antirhumatismal

Thèse pour le diplôme de docteur en sciences spécialité chimie analytique, Marseille.

DORVAULT François

L'officine, 23^{ème} édition

Paris, Vigot, 1995, 2089 pages

DROT SAUNIER Corinne (1985)

Etude botanique et pharmaceutique des Ericacées

Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Paris

DUKE James. A.

Handbook of medicinal herbs

Boca Raton : CRC press. Inc. 1986, 677 pages

DURAFFOURD Christian, LAPRAZ Jean-Claude

Traité de phytothérapie clinique

Médecine et endobiogénie, 5^{ème} édition

Paris, Masson, 1999, 827p

DURRAFOURD C., EMBERGER L.

Traité de botanique, tome II, Fascicule II, les végétaux vasculaires

Masson & Cie, 1960

EVANS William Charles

Trease and Evans' Pharmacognosy, 14th edition

London, WB saunders company limited, 1996, 612p

FESTY Danièle

Ma bible des huiles essentielles

Guide complet d'aromathérapie

Paris, Leduc.S édition, 2008, 549

FESTY Danièle

Mes 15 huiles essentielles

Paris, Leduc.S édition, 2006

FONTENEAU J.M., KLUSIEWICZ P.

Travaux pratiques de préparations et de conditionnements des médicaments

Porphyre édition, 2008, 281 pages

FRANCHOMME Pierre, JOLLOIS Roger, PENOEL Daniel

L'aromathérapie exactement

Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des extraits aromatiques

Bayeux, Roger JOLLOIS, 2001, 490p.

FREY Anne

Les plantes, mère des médicaments

Pharma information, 1989, 184p

GALLIARD Lucien A.

Thérapeutique des maladies du foie, édition 2

Doin, 1901, 314 pages

GERHARDT Charles

Traité de chimie organique, volume 4

Paris, chez Firmin Didot Frères, Fils & Cie, 1862

GNADINGER Markus, FATTINGER Karin

Institut für hausarztmedizin der universität, klinik für allgemeine innere medizin, inselspital
bern

Pommade verte forte ad us. Vet.

Forum med Suisse, 2009; 9 (9) : 188-190

GOEB Philippe

Connaître les bienfaits du massage aromatique, collection aromathérapie, pratique familiale
MDB édition, 2004

GOEB Philippe

L'aromathérapie au service de votre bien-être

LRK : Cugy, 2005, 160 pages

GROVEL O.

Cours de phytothérapie et d'aromathérapie en 5ème année de pharmacie option officine
Université de Nantes, 2008

GRUENWALD Joerg, BRENDLER Thomas et al

PDR for herbal medicines, 2nd edition

Medical economics company, 2000, 858 pages

GUIGNARD J-L, DUPONT F.

Botanique Systématique moléculaire, 12^{ème} édition

Issy-les-Moulineaux, Masson, 2007, 285 pages

HOFMAN M, DIAZ J.E., MARTELLA C. (1996)

Massive Oil of Wintergreen Overdose from Oriental Herbal Medication

In "Plantes toxiques: Végétaux dangereux pour l'homme et les animaux, 2^{ème} édition »

BRUNETON Jean

Paris, EMinter Tec&Doc, 2001

JOHNSON P.N. WELCH D.W. (1984)

Methyl Salicylate/Aspirin Equivalence: Who do you trust?

Vet.Hum.Toxicol., 26, 317-318

JOSS J.D. LEBLOND R.F.

Potential of warfarin anticoagulation associated with topical methyl salicylate

The annals of pharmacotherapy, 2000, vol.34 , n°6, pp. 729-733 (19ref)

JUDD W, CAMPBELL C, KELLOG E, STEVENS P

Botanique systématique: une perspective phylogénétique

Paris: De Boeck université, 2002, 467 pages.

KAR Ashutosh

Pharmacognosy and Pharmacobiotechnology

New Delhi, New Age International Limited, 2003

KRON K.A., JUDD W.S., AND CRAYN D.M. (1999)

Phylogenetic analyses of Andromedeae (Ericaceae subfam. Vaccinioideae).
American Journal of Botany 86(9), 1290-1300.

LANNOIS M. LIROSSIER G

Traitement du rhumatisme par les applications de Salicylate de Méthyle
Communication au congrès de médecine de Nancy, 1896, 23 pages
Lyon association typographique

LEVRAULT F.G.

Dictionnaire des sciences naturelles, tome 18
Strasbourg, 1820

LITOVITZ T.L., FELBERG L, SOLOWAY R.A., et al (1995)

Annual report of the American association of Poison Control Centers Toxic Exposure
Surveillance System.

In "Plantes toxiques: Végétaux dangereux pour l'homme et les animaux, 2^{ème} édition »

BRUNETON Jean

Paris, EMinter Tec&Doc, 2001

LOEPER M., LESURE J.

Formulaire de thérapeutique et de pharmacologie, 38^{ème} édition
Ancien formulaire de DUJARDIN-BEAUMETZ
Paris, G.DOIN&Cie, 1960, 1424 pages

MABERLEY D.J. (1987)

The Plant-book. A portable dictionary of the higher plants.
Cambridge University Press. Cambridge.

MAMAS Suzanne et al

Prostaglandines et thromboxanes
Paris, Masson, 1997, 531 pages

MANANDHAR N.P., MANHANDAR S.

Plants and people of Nepal

Hong Kong, Timber press Inc, 2002, 646 pages

MANUILA L., MANUILA A., LEWALLE P., NICOULIN M., PAPO T.

Dictionnaire médical Manuila, 10^{ème} édition

Paris, Masson, 2004, 676 pages.

MATOSIUK Dariusz, WOLSKI Tadeusz, SARACHMAN-GOZDZIUK Konstancja

Compounds of natural origin with analgesic and anti-inflammatory activity

Department of synthesis and chemical technology of pharmaceutical substances, department of pharmacognosy, medical university of Lublin, 2007

NEBIE *et al*

Salicylate de méthyle, constituant unique de l'huile essentielle de l'écorce des racines de *Securidaca longepedunculata* du Burkina Faso

R.H.C,C. R. Chimie 7 (2004)

NGWAMASHI Emmanuel-Tsadok

Inventaire des espèces ligneuses locales pour le reboisement à de fins énergétiques

Université de Kinshasa, 2009

PANDA H.

Cultivation and utilization of Aromatics plants

New Delhi, Asia Pacific Business Press Inc, 608 pages, 2005

**PAGE Clive P., CURTIS Mickael J., SUTTER Morley C., WALKER Mickael J.,
HOFFMAN Brian B.**

Pharmacologie intégrée

Paris, Bruxelles, de boeck université, 1999, 606 pages

PECQUERIAU J., MOTIN J., ROUZIOUX J-M

L'intoxication salicylée : d'après 70 observations du centre anti-poisons de Lyon

Lyon, édition Masson&Cie, 1970, 127 pages

PELT Jean-Marie

Les plantes qui nous soignent « tradition et thérapeutique »

Ouest France édition, 2007, 190 pages

PHARMACOPEE EUROPEENNE, 6^{ème} édition

Strasbourg : Conseil de l'Europe

PICARD Paul Robert (1929)

Etude sur la composition de quelques plantes renfermant un glucoside à Salicylate de méthyle : le Monotropitoside et le Violutoside

Thèse pour obtenir le diplôme de docteur de l'université de Paris (Pharmacie)

PLISZKA Barbara, WAZBINSKA Jadwiga, HUSCZCZA-CIOLKOWSKA Grazyna

Polyphenolic compounds and Bioelements in fruits of eastern teaberry (*Gaultheria procumbens* L.) harvested in different fruit maturity phases.

J.Elementol.2009, 14(2): 341-348

POTIER P

Abrégé de phytochimie

Paris, édition Masson, 1985

RABATE Suzanne (1931)

Contribution à l'étude chimique de la Gaulthérie (*Gaultheria procumbens* L.)

Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Paris.

RAYMOND Myriam (2005)

L'aromathérapie chez le nourrisson et l'enfant

Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Nantes

RAYNAUD Jean

Prescription et conseil en aromathérapie

Tec&doc, 2006

RIBNICKY David M. POULEV Alexander RASKIN Ilya

The determination of salicylates in *Gaultheria procumbens* for use as a natural aspirin alternative

Journal of nutraceuticals, functional & medical foods

2003, vol. 4, n°1, pp. 39-52 [14 page(s) (article)] (42 ref.)

ROUX Danielle

Conseil en aromathérapie, 2ème édition

Pro-officina, 2008, 187 pages

SCHADLER Daniel L. GEORGE Anna A.

Synthèse et essais biologiques d'un agent fongistatique volatile

Département de biologie, Oglethorpe University, Atlanta, Georgia 30319, 2006.

SOCIETE OBSTETRICAL ET GYNECOLOGIQUE DE PARIS

Bulletins et mémoires de la société obstétricale et gynécologique de Paris

SPICHIGER Rodolphe-Edouard

Botanique systématique des plantes à fleurs : une approche phylogénétique

Nature, 2004, 413 pages

STEVENS P.F., LUTEYN J., OLIVER E.G.H., BELL T.L., BROWN E.A., CROWDEN R.K., GEORGE A.S., JORDAN G.J., LADD P., LEMSON K., MCLEAN C.B., MENADUE Y., PATE J.S., STACE H.M., AND WEILER C.M. (2004)

Ericaceae. In The families and genera of vascular plants.

Kubitzki K. Ed. Vol. 6. Springer-Verlag. Berlin. pp 145–194.

STEVENS P.F. (2001).

Angiosperm Phylogeny Website. In Version 7, May 2006.

www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/.

TANEN DA, DANISH DC, REARDON JM, CHISHOLM CB, MATTEUCCI MJ, RIFFENBURGH RH.

Comparaison de l'effet de l'aspirine orale et du Salicylate de Méthyle topique sur l'inhibition plaquettaire

Ann Pharmacother 2008 ; 42 :1396-401.

TAREX 2008

Issy-les-Moulineaux, édition Vidal

Théra

Issy-les-Moulineaux, 20^{ème} édition Vidal, 2008, 550 pages

VALNET Jean

Aromathérapie, 11^{ème} édition

Paris, Vigot, 2001, 478 pages

VAUBOURDOLLE M.

Toxicologie, sciences, mathématiques, physique et chimie, édition 3

Le moniteur interne, 2007, 1037 pages

Vidal

Issy-les-Moulineaux, 84^{ème} édition Vidal, 2008

WICHTL Max, ANTON Robert

Plantes thérapeutiques : Tradition, pratique officinale, science et thérapeutique

Paris, Tec & Doc IMInetr, 1999, 636 pages

WURTZ Charles Adolph

Traité élémentaire de chimie médicale comprenant quelques notions de toxicologie et les principales applications de la chimie

Paris, édition Masson, 1865

ZHIRI.A. & BAUDOUX.D.

Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies

Luxembourg, Inspir development, 2008

DOCUMENTS ELECTRONIQUES

ariel.minilab.bdeb.qc.ca/.../procumbens.f.shtml

www.afssaps.fr

www.apimiel.fr

www.aromanet.com

www.aromacopa.fr

www.bioeco.free.fr

www.botanical.com

www.cismef.org

www.creapharma.fr

www.jardindupivert.com

www.labo.hévéea.com

www.larousse.fr

www.reptox.csst

www.sbs.utexas.edu/quedensley/Gaultheria

www.tela.botanica.com

www.vidal.fr

www.wikipedia.fr

[web ifrance.com](http://web.ifrance.com)

Nom – Prénom : MONNIER Cédric Titre de la thèse : ***Gaultheria Procumbens L. et son huile essentielle***

Résumé de la thèse :

La gaulthérie couchée ou *Gaultheria procumbens L.*, sous-arbrisseau rampant de la famille des Ericacées, était déjà bien connue des Inuits au Canada, qui l'utilisaient sous forme d'infusion, comme succédané au fameux thé de Chine ou pour traiter leurs migraines. Le genre *Gaultheria* renferme des espèces de plantes ornementales ; l'espèce *procumbens* présente quant à elle un intérêt en thérapeutique sous forme d'huile essentielle, communément appelée « essence de wintergreen ». L'huile essentielle, obtenue par distillation par entraînement à la vapeur d'eau des feuilles, est riche en salicylate de méthyle (98%), et constitue une source naturelle de dérivé salicylé. Cet ester confère les principales propriétés à l'huile essentielle, et notamment celle d'être anti-inflammatoire. Le retour à la nature et aux médecines douces devrait accroître l'utilisation de cette huile essentielle, bien connue à l'heure actuelle des sportifs.

Mots clés : GAULTHERIA PROCUMBENS L., ESSENCE DE WINTERGREEN, HUILE ESSENTIELLE, SALICYLATE DE METHYLE, ANTI-INFLAMMATOIRE, ERICACEES

Jury :

Président : M. François POUCHUS, Professeur de Botanique et Cryptogamie
Faculté de Pharmacie de Nantes

Assesseurs : Mme Claire SALLENAVE-NAMONT, Maître de conférences de
botanique et de Cryptogamie, Faculté de Pharmacie de Nantes

Mme LUCAS-MALGORN Yveline, Pharmacien 10 avenue du Général
Lamoricière, 44310 St Philbert de Grand Lieu

Adresse de l'auteur : 1 impasse du Hameau du Coteau 44310 St Philbert de Grand Lieu