

THÈSE

pour le

DIPLÔME D'ÉTAT

DE DOCTEUR EN PHARMACIE

par

Antsa ROBSOMANITRANDRASANA

Présentée et soutenue publiquement le 13 Octobre 2014

**ÉTUDE DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS DE PLUSIEURS
SAVONS DITS « D'ALEP »
COMPARAISON ET DISCUSSION**

Président :

Mme Laurence COIFFARD, Professeur de Cosmétologie

Membres du jury :

Mme Gaëtane WIELGOSZ-COLLIN, Maîtres de Conférences en Chimie Générale

Mme Catherine DUMAS-PILHOU, Pharmacien titulaire

Remerciements

À Mme Gaëtane Wielgosz-Collin, pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir encadrée et motivée pour ce travail, et ce malgré votre planning chargé, un énorme merci.

À Mme Laurence Coiffard, pour avoir très gentiment accepté de présider mon jury de thèse, veuillez trouver ici mes sincères remerciements.

À Mme Catherine Dumas-Pilhou, qui m'a fit l'honneur de m'accueillir dans sa pharmacie en tant qu'étudiante, stagiaire puis pharmacien. Vous et votre équipe avez largement participé à ma formation et m'avez conforté dans mon choix d'être pharmacien. Merci de siéger parmi mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements :

À Vony, sans qui je n'aurais jamais pu faire mes manipulations au labo pendant toutes ces semaines. Une grande aide qui me permet aujourd'hui de présenter ce travail.

À Aurélie Couzinet, merci d'avoir éclairé ma lanterne chaque fois que j'étais dans le flou.

À GP, merci de vous être tant intéressé à mes recherches, et même à y avoir pris part, en me fournissant moult informations qui m'ont beaucoup aidée.

À Maholy, ton aide comme ton passage furent brefs mais tellement efficaces !

Je dédie cette thèse :

À mes parents, pour m'avoir autant donné, pour avoir cru en moi et m'avoir sans cesse encouragée. Ma réussite aujourd'hui ne saurait être mise à l'honneur sans vous être associée. Merci pour tout.

À ma sœur (et sa valeur ajoutée), je me serai noyée sans ta maîtrise de Word et Excel ! Merci pour ton soutien, tes sourires et pour être toujours ma bouée de sauvetage.

À mon frère, tu ne le comprends peut-être pas encore mais tu es mon rayon de soleil.

À Pierre, pour ta patience en toutes circonstances, même pendant les examens. Truly, madly, deeply.

À mes amies de la fac, Camille, Fanny L, Irena, Charlotte, Esther, Marie-Lou, Célia, Karine. Sans vous ces années n'auraient pas été les mêmes. Merci pour tous ces bons moments.

À la famille Tortereau, merci pour votre soutien durant toutes ces années.

Sommaire

Introduction.....	1
Partie 1 : Le savon d'Alep	2
I. Historique de l'hygiène et apparition du savon d'Alep.....	2
II. Composition et fabrication.....	4
Partie 2 : Matériel et méthode.....	7
I. Méthode d'analyse	8
II. Esters méthyliques d'acides gras (EMAG).....	10
III. Dérivés <i>N</i> -acylpyrrolidides (NAP)	11
IV. Longueur de chaîne équivalente (LCE) et analyse des mélanges d'acides gras.....	11
V. Analyse des mélanges	13
Partie 3 : résultats et discussion.....	20
Conclusion	24
Annexes	26
Références bibliographiques.....	40
Liste des figures	42
Liste des tableaux.....	43

INTRODUCTION

Le savon d'Alep est un produit cosmétique vendu dans de nombreux commerces : pharmacie, parapharmacie, magasin « bio » ou encore petits et grands magasins de produits naturels. Profitant de l'attrait actuel des consommateurs pour les produits naturels, traditionnels et écologiques, il est présenté comme possédant de nombreuses vertus : hydratante, apaisante, mais aussi anti-mites ! Et tout cela grâce à sa formule simple, conservée intacte depuis des centaines d'années : l'huile d'olive, l'huile de baies de laurier et la soude extraite des cendres de salicorne.

Afin de vérifier cette composition, 7 savons dits « d'Alep » pris au hasard dans le commerce ont été analysés. En effet, chaque huile possède une teneur caractéristique en différents acides gras (AG), et ce sont eux qui vont être identifiés et quantifiés pour pouvoir déterminer la constitution du savon analysé.

Après avoir brièvement retracé l'histoire et la fabrication de ce savon, il sera donc expliqué le fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CGP/SM), principale méthode utilisée pour analyser les acides gras composant les différents savons. Une comparaison sera ensuite faite entre les résultats trouvés en analyse, et la composition annoncée sur les emballages des produits.

PARTIE 1 : LE SAVON D’ALEP

I. HISTORIQUE DE L’HYGIENE ET APPARITION DU SAVON D’ALEP.

Comme l’indique son nom, le savon d’Alep est fabriqué à Alep, ville située au Nord-Ouest de la Syrie, aussi considérée comme la plus vieille ville habitée au monde.



Figure 1: La ville d’Alep dominée par sa citadelle
(www.humanite.fr)

De fait, les origines de ce savon sont très anciennes et il serait à l’origine des tous premiers savons durs (Saryane sas©, 2014 ; La maison d’Orient©, 2014). Mais malgré sa présence en Orient depuis plusieurs centaines d’années, son arrivée en Europe s’est fait attendre et son utilisation est intimement liée à l’évolution de la notion d’hygiène.

Dans l’Egypte ancienne, au temps des pharaons, les égyptiens préparaient du savon grâce à un mélange d’un alcali et d’une huile. Ce procédé de fabrication fut connu jusqu’en Palestine dès l’époque des Prophètes (Grand Larousse Encyclopédique, 1964).

En Grèce dans l’ère du Christianisme, les grecs prenaient des bains de vapeur et s’exfoliaient la peau avec des grattoirs en os, en métal ou en ivoire. Ce n’est que plus tard qu’ils utilisèrent le natron pour fabriquer un savon de toilette à base d’huile (Grand Larousse Encyclopédique, 1964 ; H.B. Routh *et al.*, 1996).

À partir du 1^{er} siècle après J-C, les gaulois utilisèrent une pâte qu’ils nommèrent « sapo » pour le soin de leur chevelure. Ensuite, les romains eux aussi fabriquèrent leur savon, à base de graisse animale et de potasse contenue dans les cendres des végétaux. Hommes et femmes se rassemblaient dans des thermes, structures géantes dans lesquelles ils passaient

le plus clair de leur temps à négocier, discuter, festoyer, et même se restaurer (Grand Larousse Encyclopédique, 1964 ; H.B. Routh *et al.*, 1996).



Figure 2:Etuve de Vésone
(www.universrr.com)

Mais quand les maladies épidémiques comme la peste se répandirent, les médecins devinrent de plus en plus méfiants de ces thermes, alléguant du fait que grâce à l'eau et la chaleur, les maladies se développaient, se transmettaient, et fusionnaient entre elles pour devenir plus virulentes. C'est ainsi qu'au cours du Moyen-Âge, les principaux thermes, devenus étuves, fermèrent par décret et que l'eau ne fut plus utilisée car considérée comme s'infiltrant dans le corps (G. Vigarello, 1985).

À cette époque à la cour du Roi, dans la bourgeoisie et l'aristocratie, la notion d'hygiène n'est affaire que de paraître, de vue et d'odeur (G. Vigarello, 1985). La toilette est exécutée de façon sèche, par friction avec quelque matière odorante : « Pour remédier à cette puanteur des aisselles qui sentent le bouquin, est singulier joindre et frotter la peau avec trochique de roses » (H. de Monteux, 1572). Il est toutefois à noter que même si les pratiques de cette époque dérivent vers la friction et l'essuiement avec la disparition de l'eau, le nettoyage reste le but ultime de ces protocoles. C'est pourquoi, paradoxalement, c'est à cette époque que la notion de propreté évolue rapidement, jusqu'au retour de l'eau - froide- à la fin du XVIIIème siècle, pour dynamiser le corps : « être propre, c'est protéger et renforcer le corps » (G. Vigarello, 1985). À ce moment, on peut observer les prémices des

bases de l'hygiène qui sera définie au début du XIX^{ème} siècle : c'est « l'ensemble des dispositifs et des savoirs favorisant l'entretien de la santé » (G. Vigarello, 1985).

Parallèlement à l'époque des premières croisades, le savon d'Alep, idéalement situé au carrefour de la route de la soie et des épices, est découvert. Sa recette et sa fabrication sont rapportées en Europe par les premiers Croisés mais ce n'est qu'au XII^{ème} siècle que naissent les grandes fabriques de savons en Italie, en Espagne...et à Marseille (La maison d'Orient®, 2014 ; T. Grandin, 1931). Comme expliqué précédemment, il aura ensuite fallu un long moment pour que ce savon soit utilisé en pratique courante.

II. COMPOSITION ET FABRICATION

La recette du savon d'Alep se transmet de père en fils depuis des centaines d'années. Elle resta secrète jusqu'à l'arrivée des Croisés. Les maîtres savonniers d'Alep utilisent un procédé artisanal traditionnel (C. Delpal, 2014) bien que leurs installations se soient quelque peu modernisées pour faire face à la demande croissante, notamment en Europe.

La recette traditionnelle se compose de trois ingrédients :

- L'huile d'olive : Sur l'olivier (*Olea europaea* L.) pousse un fruit, l'olive, qui une fois récoltée, donne l'huile d'olive par pression à froid. Cette huile est souvent le composant majoritaire du savon d'Alep.
- L'huile de baies de laurier : c'est la baie noire du laurier « sauce » ou encore laurier noble (*Laurus nobilis* L.) qui est utilisée pour obtenir un beurre huileux et aromatique. Ce dernier est composé d'une huile fixe, et d'une huile essentielle (C. Almayrac, A. Caldo, 2010). Celle-ci correspond au « laurus nobilis oil » (nom INCI : International Nomenclature of Cosmetic Ingredients), à ne pas confondre avec le nom INCI « laurus nobilis extract », extrait des feuilles de laurier. Il est à noter que seules ces deux huiles sont autorisées dans la composition des produits cosmétiques selon « L'inventaire des ingrédients cosmétiques autres que les matières parfumantes et aromatiques ». Or l'huile fixe issue de la baie de laurier est parfois utilisée dans certains produits cosmétiques dont le savon d'Alep (J.Rioual, 2011). De plus, lors de l'obtention de l'huile de baie, il est difficilement imaginable qu'une partie de l'huile

de la graine (au cœur de la baie) ne soit pas entraînée en décoction alors que celle-ci est formellement interdite dans la composition des produits cosmétiques. En effet, cette huile est référencée en annexe II de la directive européenne 76/768/CEE modifiée. Elle y est classée sous le numéro d'ordre 359, et sous la dénomination « Huile de graines de *Laurus nobilis* L. ». Il n'empêche que c'est la teneur de l'huile de baies de laurier, allant de 5 à 80% pour le « royal », qui est gage de qualité du savon d'Alep et détermine son prix.

- La soude naturelle, obtenue grâce aux cendres de salicorne (*Salicornia europaea* L.), ramassée dans la steppe syrienne par les bédouins (C. Delpal, 2014)

Les huiles d'olive et de baies de laurier sont obtenues en décembre et janvier, après la cueillette des fruits mûrs. S'en suit la cuisson de l'huile d'olive et de la soude pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, dans des chaudrons en cuivre. La pâte est régulièrement goûtée par les maîtres savonniers pour s'assurer de sa qualité. Ce n'est qu'à la toute fin de cuisson que l'huile de baies de laurier est ajoutée.



Figure 3:Saponification en chaudron
(www.derm-alep.com)

Après cette phase de saponification, la pâte est coulée à même le sol pour être refroidie. Elle est ensuite découpée manuellement en pains puis estampillée au nom du fabricant.



Figure 4:Découpe et estampillage du savon
(www.derm-alep.com)

Enfin, les pains sont échafaudés en tour en quinconce pour un séchage et une maturation d'au moins 9 mois (C. Delpal, 2014) qui donnera au savon cette croûte brunâtre irrégulière caractéristique et son cœur vert émeraude.



Figure 5:Démarrage du séchage
(www.derm-alep.com)

Après cette description de la recette traditionnelle des savons d'Alep, il nous a paru important d'en vérifier la composition. La suite de cet exposé traite donc de l'analyse de la composition en acides gras de 7 savons d'Alep achetés au hasard dans le commerce.

PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODE

Les lipides présentent diverses propriétés et possèdent des activités biologiques variées : fonctions de réserve, structurales ou de messagers. Ce sont ces lipides qui composent les huiles intégrant la recette du savon d'Alep, et qui leur confèrent une identité propre ainsi que les différentes propriétés citées plus tôt (apaisante, hydratante etc...). Mais quelle est la définition d'un lipide ?

En réalité, il n'existe pas vraiment de définition faisant consensus. Il s'agit en fait de composés présentant une chaîne acyle grasse et /ou une chaîne hydrocarbonée. Les lipides sont des structures moléculaires fortement hydrophobes (parfois amphiphiles), solubles dans les solvants organiques mais pas dans l'eau. Pour résumer, Lipid Library nous dit que les lipides regroupent les acides gras et leurs dérivés, et toutes les substances qui leurs sont liées biosynthétiquement ou fonctionnellement.

Leur classification peut se faire selon deux approches. Elle peut être basée sur leur caractère hydrolysable ; la saponification (l'hydrolyse à chaud des lipides en milieu alcalin) permet d'obtenir deux fractions distinctes :

- les saponifiables : ce sont les lipides capables de former des savons (ou sels d'acides gras) comme les glycérides, les phospholipides ou les sphingolipides ;
- les insaponifiables, généralement les stérols et les lipides à structure isoprénique.

La classification lipidique peut aussi s'appuyer sur leur polarité. Sont alors distingués :

- les lipides polaires tels que les glycolipides ou les phospholipides ;
- les lipides neutres (acides gras, triglycérides, stérols,...).

I. METHODE D'ANALYSE :

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (CPG/SM) POUR L'ETUDE DES ACIDES GRAS

En général, les acides gras sont libérés par une réaction avec du KOH (potasse) appelée saponification. Ensuite les acides gras libres sont transformés en esters méthyliques. Les dérivés des esters méthyliques se présentent sous forme de mélanges complexes volatils et injectables en CPG/SM. Les différents spectres de masse individuels obtenus sont exploités pour déterminer les structures des principaux acides gras saturés et insaturés. Les places des insaturations sont identifiables en CPG/SM grâce aux dérivés *N*-acylpyrrolidides directement obtenus à partir des esters méthyliques.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans qu'ils ne se décomposent (Arpino *et al.*, 1995). Cette technique permet de séparer des mélanges très complexes. L'appareillage est composé d'un injecteur diviseur où sera placé l'échantillon à analyser, d'une colonne capillaire de plusieurs mètres où les molécules de l'échantillon seront entraînées grâce à un gaz vecteur (hélium, azote, argon ou hydrogène), et d'un détecteur.

Lorsque ce dernier est couplé à la spectrométrie de masse, il est à la fois possible de séparer les composés d'un mélange mais aussi de les analyser. Les composants peuvent être identifiés par comparaison avec des standards (temps de rétention obtenu, conditions de CPG et phase utilisée), ou avec les spectres de référence contenus dans une spectrothèque (si les spectres de masse correspondants ressemblent à des composés connus). Ainsi le couplage CPG/SM présente de nombreuses possibilités analytiques pour les composés volatils.

Principe de la chromatographie en phase gazeuse

Pour composés volatils ($M < 300$) ou non thermosensible

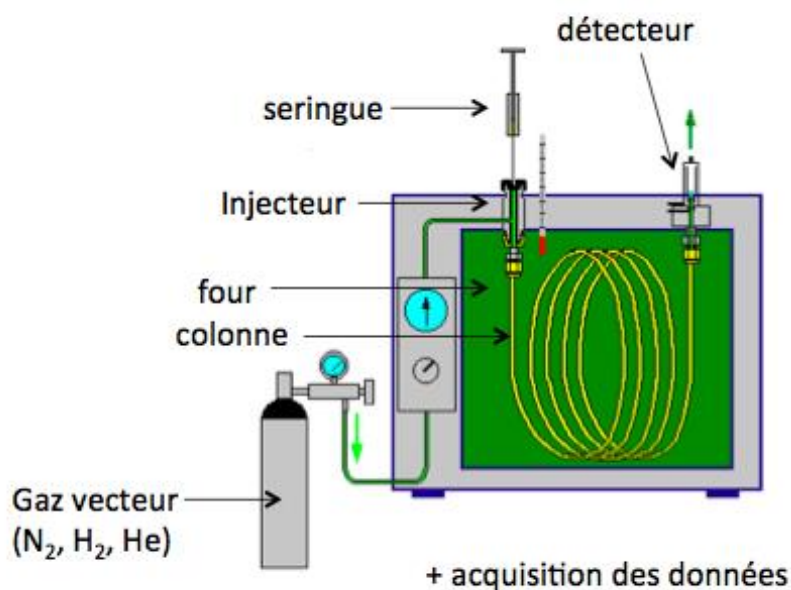
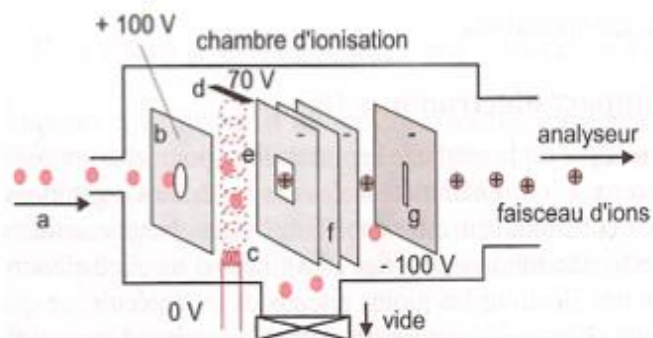


Figure 6:Schéma explicatif de la CPG

(source : laboratoire MMS)

Le couplage CPG/SM utilise l'impact électronique, habituellement à 70eV mais il est possible de travailler avec une énergie plus faible, jusqu'à 25eV. La méthode est complétée par une ionisation chimique qui permet de voir les ions moléculaires. Les dérivés volatils utilisés doivent donner des clivages utiles au renseignement de la structure des composants du mélange.

Détecteur spectromètre de masse



- a - entrée de l'échantillon
- b - repoussoir d'ions
- c - filament de tungstène
- d - anode de décharge
- e - faisceau d'électrons
- f - plaques d'extraction
- g - fente de sortie

Figure 7:Schéma explicatif de la spectrométrie de masse

(source : laboratoire MMS)

II. ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS (EMAG)

Comme expliqué précédemment, les acides gras sont souvent obtenus par une réaction de saponification avec de la potasse alcoolique puis les acides gras libres sont transformés en esters méthyliques, mais dans notre cas, puisque nous partons d'un savon, les acides gras sont déjà saponifiés. Il est simplement ajouté de l'acide chlorhydrique (HCl) à 2mol/L pour les libérer.

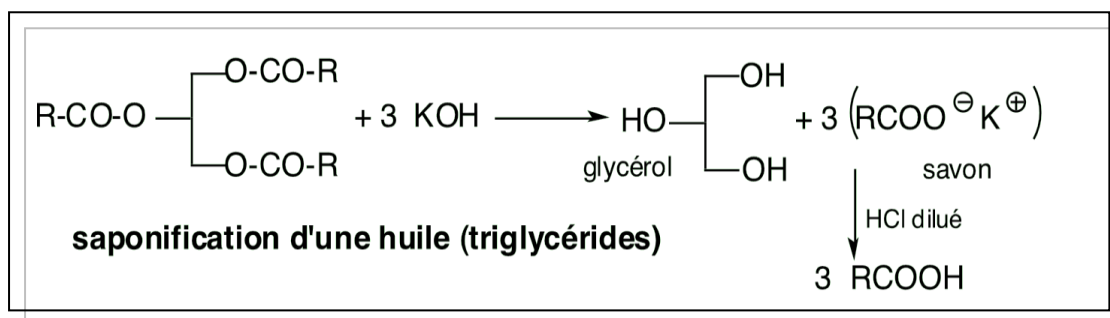


Figure 8: Réaction 1. Saponification et libération de l'acide gras.

Les acides gras libres obtenus sont ensuite estérifiés en EMAG par du méthanol chlorhydrique 6%.

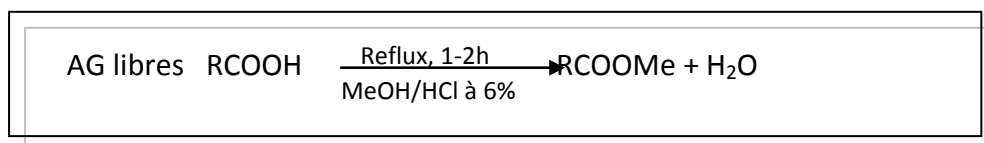


Figure 9: Réaction 2 : Estérification

Les EMAG sont faciles à exploiter en CPG/SM puisqu'ils sont très peu polaires et très volatils. De plus, ils répondent aux critères de dérivation exploitable en couplage CPG/SM, énoncés ci après :

- la réaction de conversion doit être totale et sélective ;
- elle doit pouvoir se faire à l'échelle micropréparative ;
- les dérivés doivent être séparables en CPG avec une excellente résolution ;
- chaque pic chromatographique peut conduire à des fragmentations spécifiques en SM ;
- l'analyse quantitative de chacun des pics peut être faite.

III. DERIVES *N*-ACYLPYRROLIDIDES (NAP)

Quelques acides gras (les saturés) sont entièrement identifiés grâce à l'analyse CGP/SM des seuls EMAG correspondants alors que les insaturés ne sont totalement identifiables qu'à partir des spectres de masse des dérivés des pyrrolidides (NAP). Ces dérivés d'acides possèdent plus d'affinités de structure avec la colonne. Ainsi, ils ont l'avantage d'être stable sous impact électronique et de produire une série de fragments homologues, à partir du début fonctionnel de la chaîne jusqu'à l'ion moléculaire.

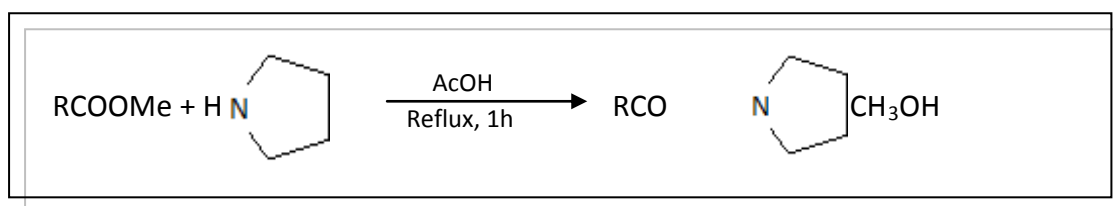


Figure 10: Formation du dérivé NAP

Ce type de dérivés choisis pour compléter les identifications des acides gras, est très utilisé au laboratoire (Barnathan, 1993) mais d'autres auteurs comme Yu ont développé les dérivés de 4,4-diméthylloxazoline (DMOX) pour localiser les ramifications des acides (Yu *et al.*, 1988).

Les réactions effectuées pour obtenir ces EMAG et NAP ont été faites selon les modes opératoires du laboratoire présentés en annexe page 27 et 28. Il est à noter encore une fois que puisque nous partons d'un savon, la manipulation commence à partir du paragraphe « Préparation pour l'acétylation sur la phase aqueuse B ».

IV. LONGUEUR DE CHAÎNE EQUIVALENTE (LCE) ET ANALYSE DES MELANGES D'ACIDES GRAS

Afin d'identifier certains acides gras ou de s'assurer de leur structure, nous avons eu recours au calcul de différentes LCE. La longueur de chaîne équivalente est décrite dès 1956, James et Martin ont mis en évidence une relation entre le logarithme du temps de rétention réduit (Tr) et le nombre de carbones n des acides gras saturés à chaîne normale, $\log \text{Tr} = an + b$. Cette équation donne une droite de régression linéaire, à partir de points correspondants aux acides gras saturés, laquelle a donné naissance à la notion de *longueur de chaîne équivalente* (LCE) ou *longueur équivalente de chaîne* (LEC) selon Tranchant et Prévôt, dans le

« Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse » (Arpino *et al.*, 1995). La longueur de chaîne équivalente est, par définition, « *le nombre d'atomes de carbone d'un acide gras fictif à chaîne normale saturée qui aurait le même temps de rétention (T_R) que l'acide gras considéré* » (Barnathan, 1993). La valeur de LCE d'un ester méthylique d'acide gras non saturé peut être déterminée par extrapolation d'une droite tracée à partir des temps de rétention des esters méthylques d'acide gras saturés (Nelson, 1974 ; Christie, 1988 et 1989).

C'est ainsi que des acides gras qui ont le même nombre de carbones sortent en général dans une fourchette de LCE entre 0 et 1 unité LCE, selon que la chaîne grasse possède des ramifications et/ou des insaturations. Plus la chaîne grasse est ramifiée, plus son temps de rétention est diminué par comparaison avec celui de la chaîne linéaire saturée correspondante. D'autre part, plus une chaîne grasse est insaturée, plus son temps de rétention est court et ce temps de rétention va dépendre de la position des doubles liaisons sur la chaîne, en utilisant une colonne apolaire. Cependant les acides gras insaturés conjugués sont retenus plus longtemps que leurs isomères correspondants non conjugués. Ainsi, toute rétention anormale pourra traduire la présence de systèmes conjugués (cj) au niveau des doubles liaisons (Ruiz, 2007). La connaissance du temps de rétention de chaque ester méthylique est indispensable pour permettre de calculer sa LCE à partir d'une droite $T_R = f(\text{nombre de C})$ établie avec les points correspondants aux acides gras saturés à chaînes normales (15:0, 16:0, 17:0 20:0, 22:0, 23:0, 25:0 ...). Il a été montré que l'utilisation d'une programmation linéaire de température sur l'ensemble de l'analyse, dans le cas d'un nombre de 10 à 34 carbones, rend encore possible la détermination des LCE. Il est ensuite possible de calculer toute valeur de LCE connaissant le temps de rétention d'un ester, et enfin d'établir les droites correspondantes à des séries homogènes d'acides gras homologues (James et Martin, 1956 ; Nelson, 1974 ; Kates, 1986 ; Christie, 1988 ; Barnathan, 1993).

Détermination des LCE à partir des spectres de masse des EMAG des différents savons d'Alep testés.

Exemple du savon G :

nC (LCE)	12	16	18	20	22	24	26
t _R (min)	11,02	21,77	27,63	33,15	38,34	43,21	47,75

Tableau 1: Nombre de C et temps de rétention

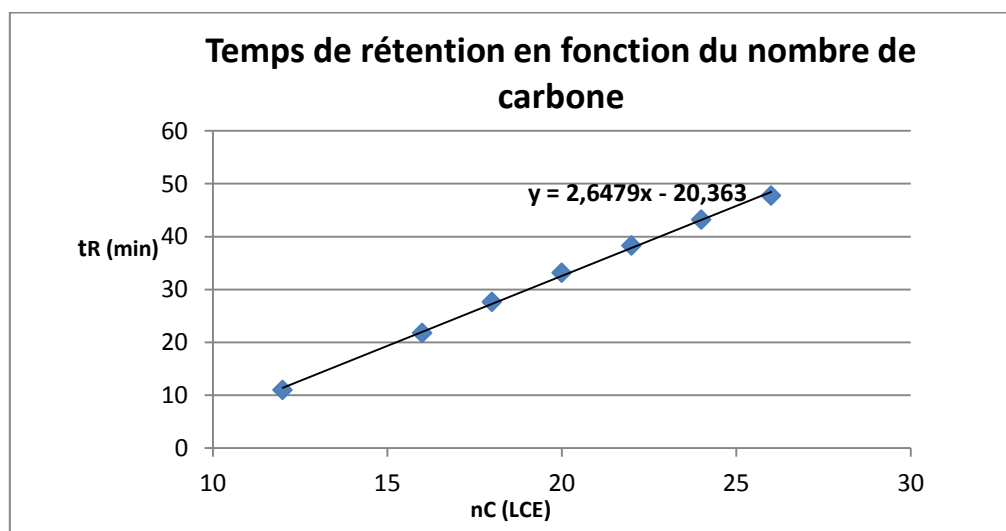


Figure 11: Droite exprimant le temps de rétention en fonction du nombre de carbone
L'équation de cette droite est donc : $t_R = 2.65 \times LCE - 20.36$. Avec celle-ci et un temps de rétention, nous pouvons retrouver la longueur de chaîne équivalente d'un EMAG présent dans le savon G grâce à la relation : $LCE = (t_R + 20.36) / 2.65$.

Et il en est de même pour les autres savons analysés (voir en annexe page 33 à 39).

V. ANALYSE DES MELANGES

Les dérivés d'acides gras (AG) sont analysés à l'aide d'un appareil de CPG/SM (Hewlett Packard HP 6890 - GC System / HP 6890 – 70 eV) équipé d'une colonne SLB-5TM (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement 250°C et 280°C. Le gaz vecteur est l'hélium à un débit de 1 mL.min⁻¹. La séparation des EMAG grâce à la CPG n'est efficace que si la programmation linéaire de température est adaptée. La programmation utilisée a été optimisée au laboratoire et appliquée comme telle : la température de la colonne est fixée à un palier de 170°C pendant 4 min, puis augmentée de 3°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C pour l'analyse des EMAG (cycle = 57,33 min).

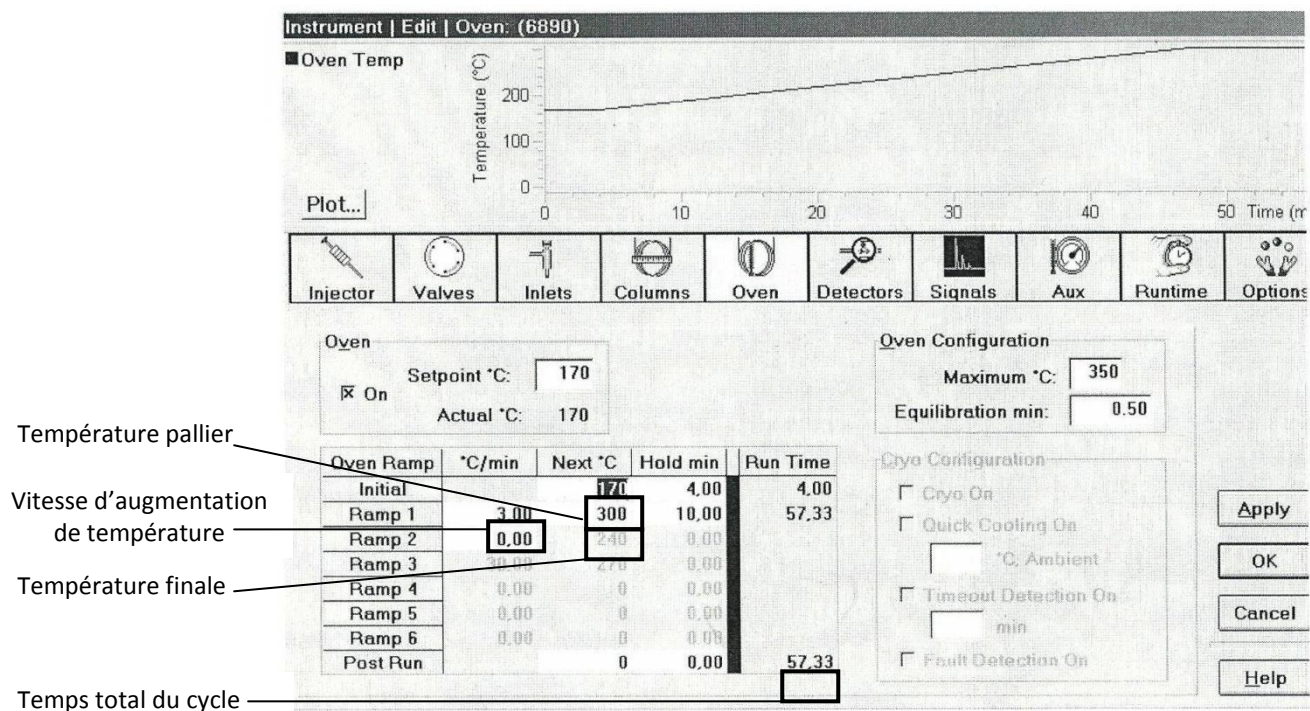


Figure 12: Programmation de la température de la colonne pour l'analyse des EMAG

Pour les NAP, un palier à 200°C pendant 4 min, puis 3°C.min⁻¹ jusqu'à 310°C durant 20 min (cycle = 50,67 min). Le volume injecté est de 1 µL en mode splitless.

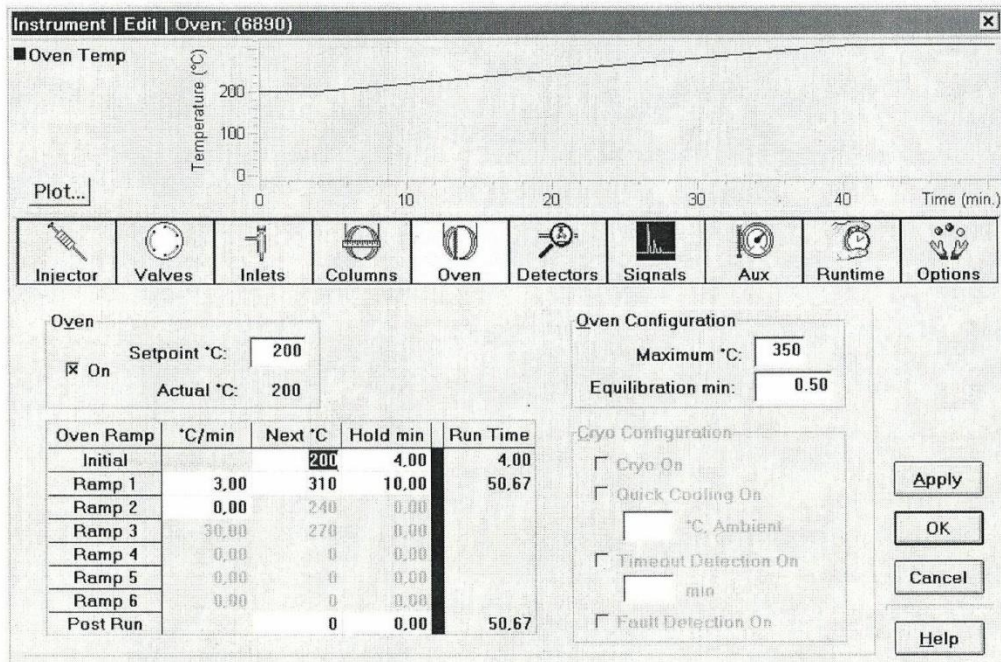


Figure 13: Programmation de la température de la colonne pour l'analyse des NAP.

De l'analyse en CPG d'un mélange d'EMAG résulte un chromatogramme (courant ionique total) sur lequel se détachent différents pics, chacun correspondant à une molécule détectée.

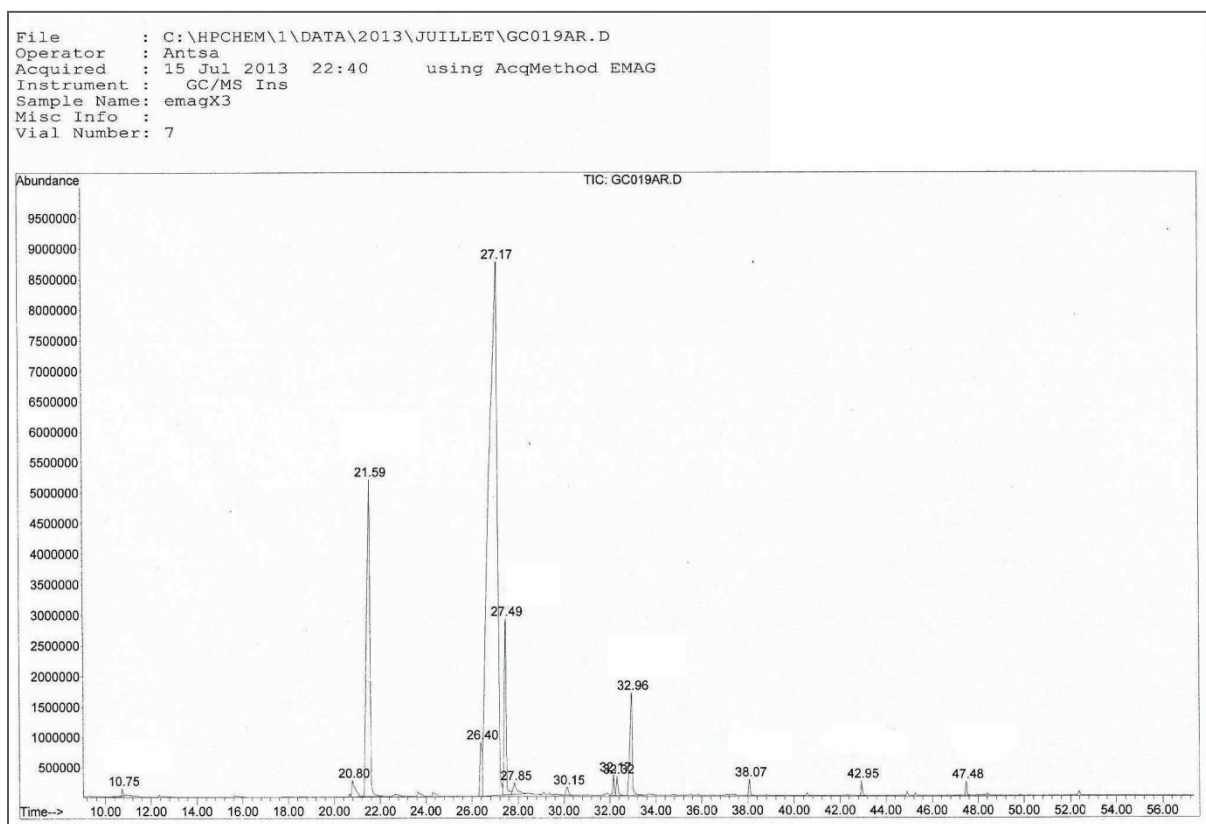


Figure 14: Courant ionique total des EMAG du savon X

De plus, puisque le spectromètre de masse sert de détecteur, à chaque pic correspond un spectre de masse et à partir de ces spectres, les AG correspondants pourront être déterminés. Les pics recherchés sont le pic de Mac Lafferty m/z 74 (pic de base) et le pic m/z 87 qui sont caractéristiques des esters méthyliques.

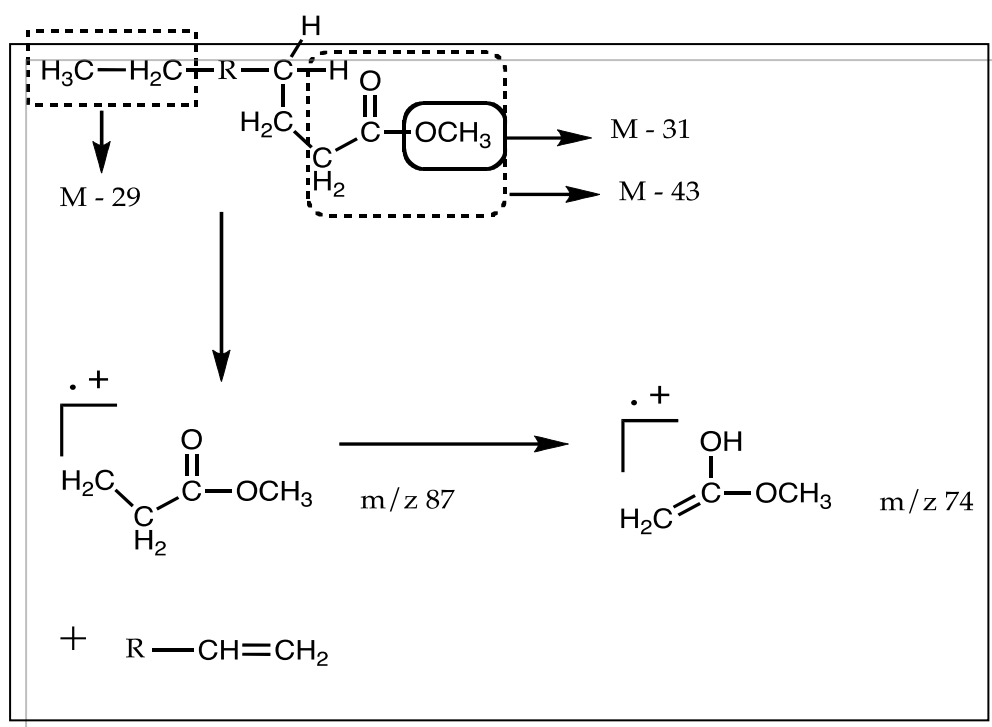


Figure 15: Réarrangement de Mac Lafferty pour les EMAG

La longueur de chaîne carbonée est déduite grâce à l'ion moléculaire M^+ (possède le m/z le plus élevé) et selon les clés d'interprétation des spectres de masse des EMAG.

Nb. C	M (EMAG)	Nb. C	M (EMAG)	Nb. C	M (EMAG)	Nb. C	M (EMAG)
12	214	13	228	14	242	15	256
16	270	17	284	18	298	19	312
20	326	21	340	22	354	23	368
24	382	25	396	26	410	27	424
28	438	29	452	30	466	31	480

Tableau 2: Nombre de carbone et m/z correspondant pour les EMAG

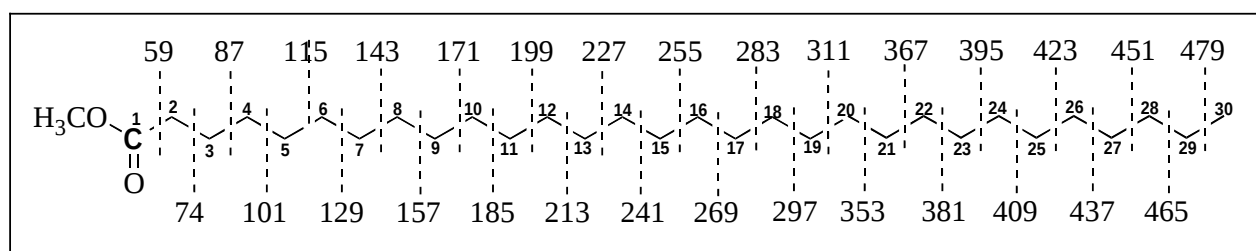


Figure 16: Ions-fragments homologues des EMAG

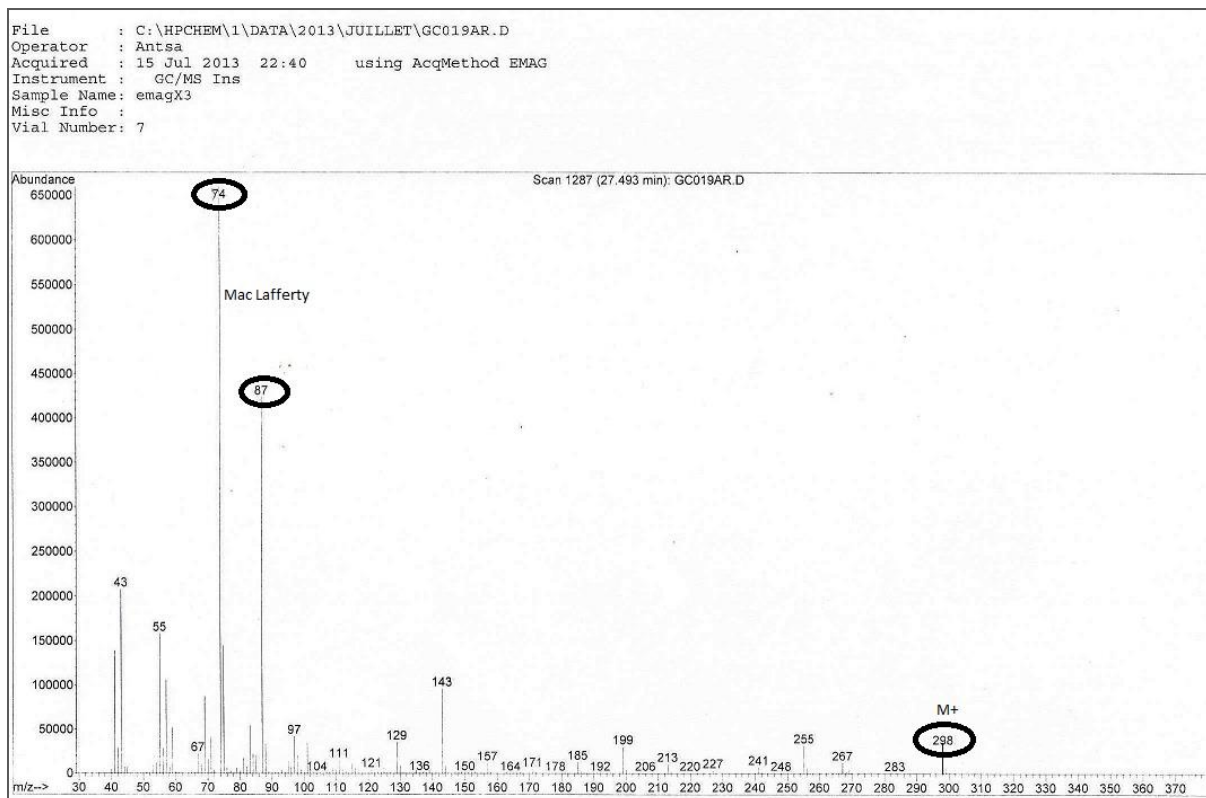


Figure 17: Spectre de masse à 27.5min

Spectre de masse correspondant au pic à 27.5 min (T_R) du CIT précédent. Ici on observe bien les deux pics caractéristiques des EMAG ainsi que l'ion moléculaire M^+ à m/z 298. Ces informations nous indiquent que nous sommes en présence d'un AG saturés possédant 18 carbones.

Un temps de rétention allongé et une baisse d'intensité des pics diagnostics (m/z 74 et 87) indique la présence d'insaturation. En passant aux spectres issus des NAP, la place de ces insaturations pourra être précisée. Le pic de base m/z 113 (pic de Mac Lafferty) et le pic à m/z 126 sont les pics caractéristiques des NAP.

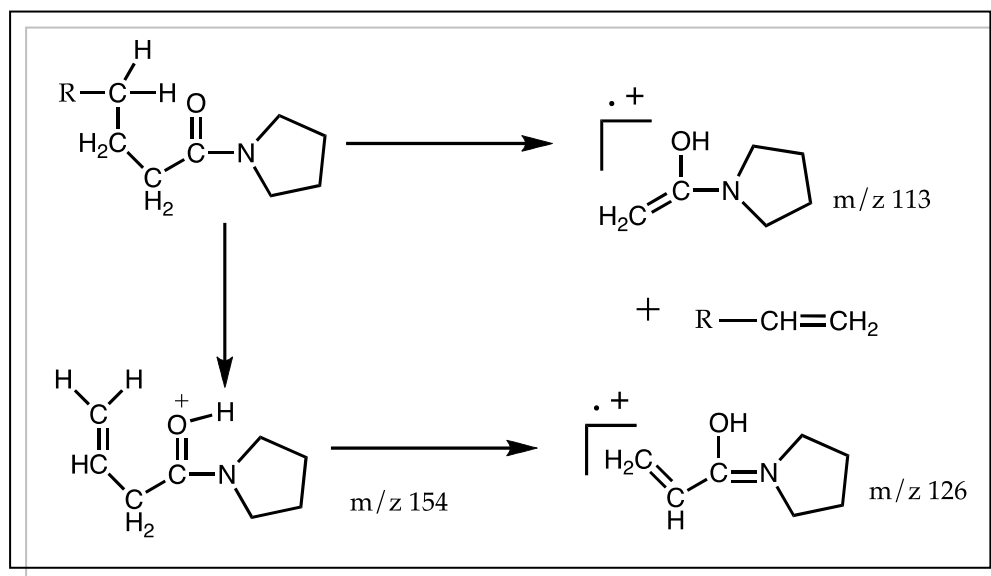


Figure 18: Réarrangement de Mac Lafferty pour les NAP

La fragmentation s'effectue régulièrement de méthylène en méthylène, laissant un intervalle de 14 uma entre 2 pics. Une diminution à 12 uma de cet intervalle traduit la présence d'une double liaison et donc son emplacement.

Nb. C	M (NAP)	Nb. C	M (NAP)	Nb. C	M (NAP)
12	253	13	267	14	281
15	295	16	309	17	323
18	337	19	351	20	365
21	379	22	393	23	407
24	421	25	435	26	449
27	463	28	477	29	491
30	505	31	519	32	533

Tableau 3: Nombre de carbone et m/z correspondant pour les NAP

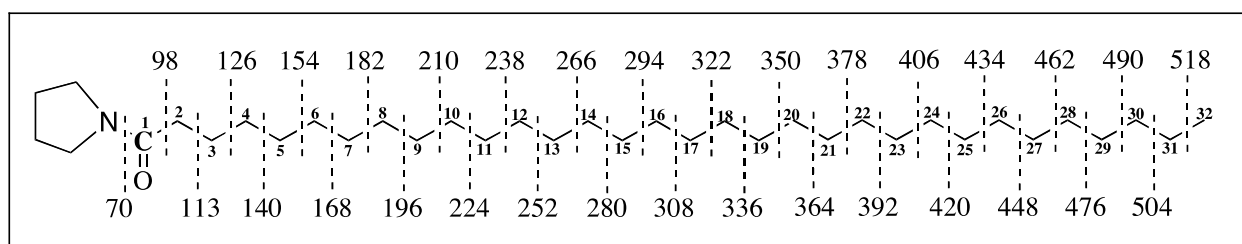


Figure 19: Ions-fragments homologues des NAP

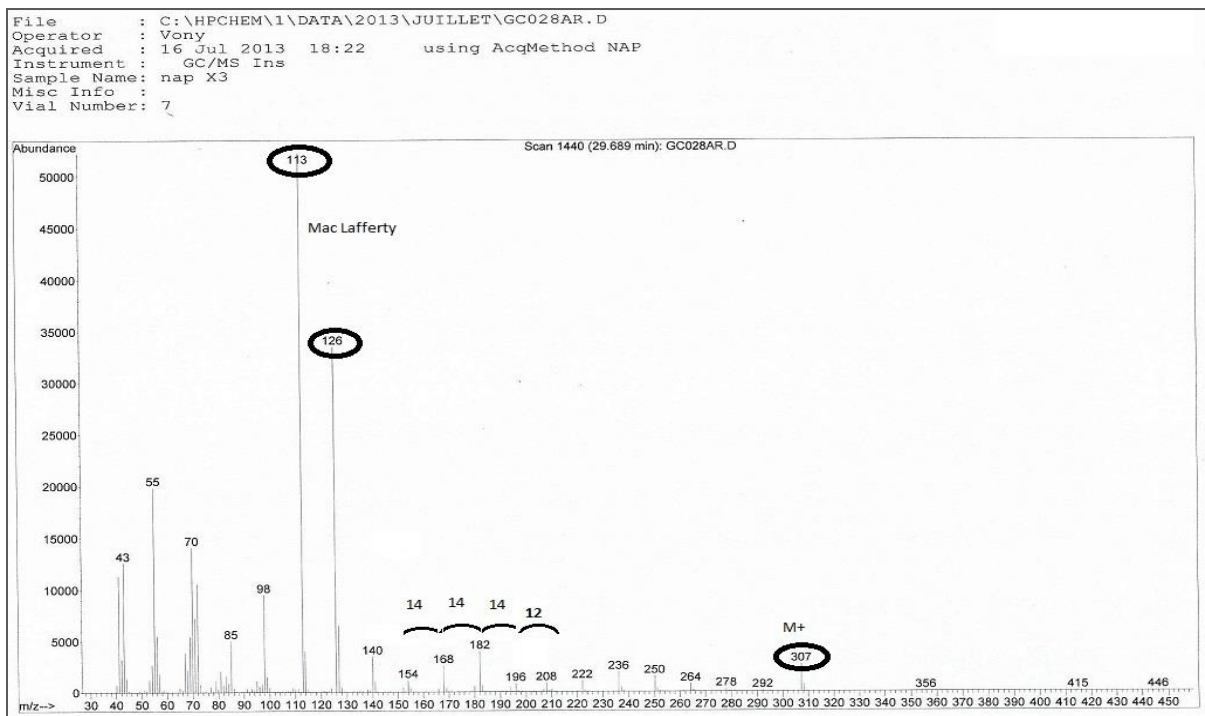


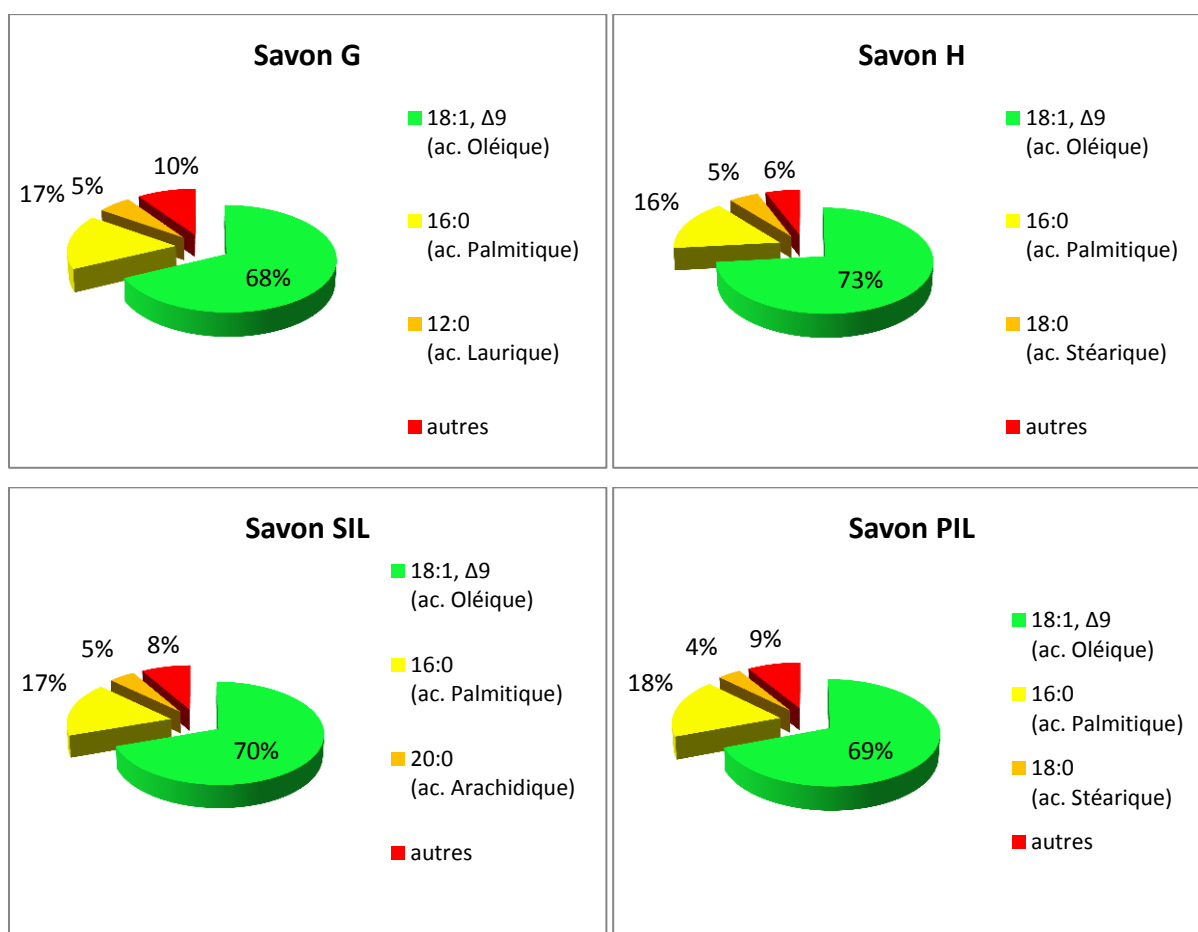
Figure 20: Spectre de masse à 29.7min

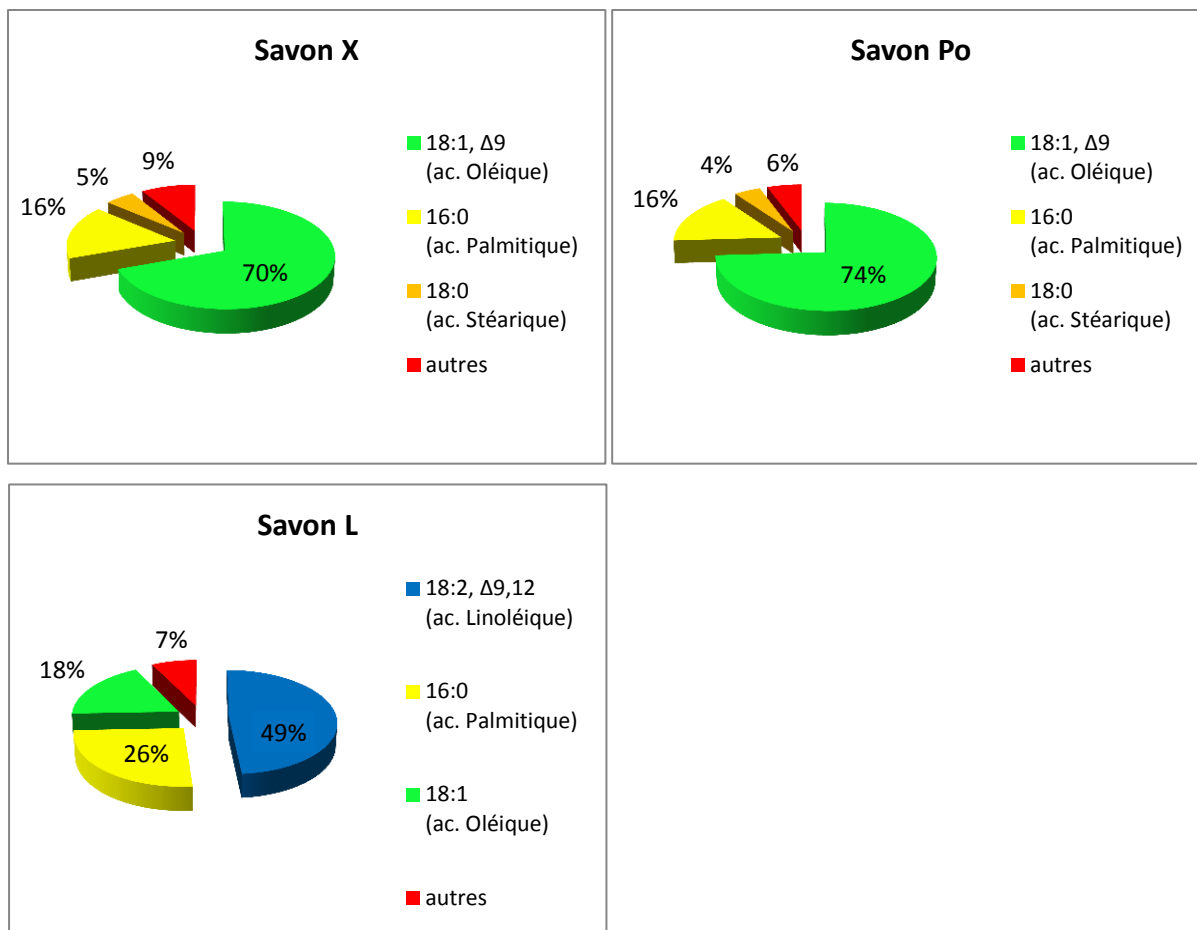
Spectre de masse NAP correspondant au pic à 29.7min (T_R). On retrouve ici les pics caractéristiques des NAP ainsi que les fragments méthylène espacés de 14 uma. De plus, l'ion moléculaire indique qu'il s'agit d'un AG de 16 carbones avec une insaturation. Entre les pics m/z 196 et 208, on ne compte que 12 uma. C'est d'après la clé d'interprétation des spectres des NAP que l'on peut déduire qu'il y a une insaturation en $\Delta 9$.

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Les analyses ont été menées sur 7 savons de différentes marques. Ces savons sont décrits en annexe page 29. Trois prélèvements de 30mg sont réalisés au cœur du savon pour composer l'échantillonnage. Les diagrammes suivant indiquent la proportion des 3 acides gras les plus représentés dans chaque savon. En vert et bleu, on retrouve respectivement les AG mono et poly-insaturés, en jaune et orange, les AG saturés, et en rouge le reste des AG identifiés, saturés ou non. Le détail des acides gras identifiés dans les savons sont présentés en annexe page 33 à 39.

Figure 21: Proportions en principaux AG des différents savons





Pour pouvoir interpréter les résultats, une huile végétale de baies de laurier a été analysée selon les mêmes principes énoncés plus haut (une saponification a donc été réalisée au préalable). Cette huile provient de Turquie, pays frontalier de la Syrie. Le laurier profitant ainsi de conditions de développement semblables, on peut supposer que la teneur en acides gras analysée est sensiblement la même que celle utilisée pour la fabrication des savons. Les références de cette huile sont présentées en index page 30.

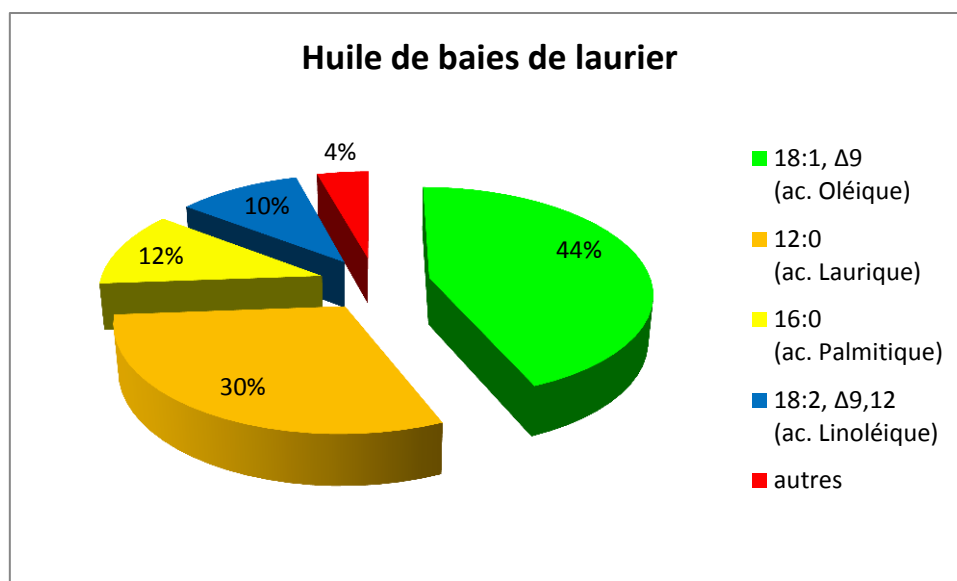


Figure 22: Proportions des principaux AG dans l'huile de baies de lauriers analysée

De plus, on peut se référer au tableau ci-après, résumant la composition en acides gras de différentes huiles végétales. Les cases grisées indiquent que l'AG correspondant n'entre pas dans la composition de l'huile ou alors en quantité négligeable.

	Laurique (C12:0)	Myristique (C14:0)	Palmitique (C16:0)	Stéarique (C18:0)	Oléique (C18:1)	Linoléique (C18:2)	Linoléénique (C18:3)
Noix de coco	47,6	17,3	8,5	2,7	6,4	2,1	
Palmiste	50,4	17,3	7,9	2,3	11,8	2,1	
Olive		0,7	1,3	2,3	78,1	7,2	0,6
Palme		2,5	40,8	3,6	45,2	7,9	
Tournesol	0,1	0,3	5,9	4,7	26,4	61,5	0,4

Tableau 4: Composition des principaux acides gras de différentes huiles végétales
(Fatty acids : a versatile and sustainable source of raw materials for the surfactant industry, 2001)

On observe que les différents savons analysés possèdent presque tous le même profil : une majorité (environ 70%) d'AG mono-insaturé, l'acide oléique, 16 à 18% d'AG saturé correspondant à l'acide palmitique et environ 5% d'un autre AG saturé, l'acide stéarique.

Ces données indiquent que le composant majoritaire de ces savons est bien l'huile d'olive. Toutefois il est à noter que dans l'huile d'olive, le taux d'acide palmitique n'est pas aussi important que celui retrouvé lors des analyses (en annexe page 31 et 32, voir l'estimation des taux des principaux AG). Ce taux peut être expliqué par la présence dans ces savons d'huile de palme, très concentrée en acide oléique ainsi qu'en acide palmitique.

En revanche, le profil du savon L est différent. On s'aperçoit que l'AG majoritaire est un poly-insaturé : l'acide linoléique. De plus, les deux autres AG principaux sont l'acide palmitique et l'acide oléique. Ces proportions sont telles que l'on peut reconnaître ici le profil de l'huile de tournesol comme principal composant du savon, non l'huile d'olive ou de baies de laurier. Et comme précédemment, on peut aussi supposer que de l'huile de palme a été utilisée.

De même, si l'acide arachidique n'est retrouvé qu'à 5% dans le savon SIL, ce pourcentage est assez important pour comprendre qu'une quantité non négligeable d'huile d'arachide a été utilisée pour fabriquer ce savon. En effet, l'acide arachidique est un AG caractéristique de l'huile d'arachide, car il n'est presque exclusivement retrouvé que dans cette huile (Rafatowski *et al.*, 2008).

Enfin, on peut voir que le troisième AG le plus représenté dans le savon G est l'acide laurique. Celui-ci, avec l'acide oléique et palmitique, se retrouve dans la composition de l'huile de baies de laurier analysée. Toutefois, il est à noter que même si l'emballage indique une proportion allant jusqu'à 40% (dans les savons G et L), la quantité maximale retrouvée en analyse est de 5% en acide laurique (savon G). A noter que ce savon G, ainsi que le savon L sont ceux qui mentionnent dans leur composition le plus fort taux d'huile de baie de Laurier, à savoir 40%. On aurait du retrouver environ 12% d'acide laurique. Pour les savons L et PIL, seulement 3 % d'acide laurique est retrouvé, soit environ 10% d'huile de baies de laurier utilisée. Seuls deux autres savons comportent de l'acide laurique dans leur composition (SIL et X) avec un taux inférieur à 1%. Cependant, regarder la présence et le taux d'acide laurique pour affirmer que l'acide laurique présent dans le savon provient de l'huile de baie de laurier doit être modéré. Dans l'analyse des AG par CPG/SM, l'acide laurique est l'AG le plus volatil détecté. L'estimation de son taux peut donc être sous estimé. Il faut aussi noter que l'acide laurique est présent presque à 50% dans les huiles de noix de coco et huile de palmiste. Ces deux huiles sont habituellement largement utilisées en savonnerie pour leur fort taux d'acide laurique, permettant les propriétés moussantes du savon.

CONCLUSION

Grâce à la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, nous avons pu voir que l'ensemble des 7 savons analysés semblent renfermer différentes huiles végétales : l'huile d'olive, l'huile de baies de laurier, l'huile de palme, l'huile d'arachide ou tournesol.

Or ces deux dernières huiles ne sont pas présentées dans la composition des savons car elles n'entrent théoriquement pas dans la recette ancestrale du savon d'Alep. Les étiquettes présentant la composition de ces huiles n'indiquent pas la composition exacte du savon. Il semble que les huiles traditionnelles ont, en partie ou intégralement, été remplacées par des huiles moins couteuses comme l'huile de palme.

Toutefois, on peut tout de même remarquer que le savon qui semble le plus fidèle à sa composition annoncée est le savon G. En revanche, celui qui s'en éloigne le plus est le savon L. En effet, non seulement ce dernier ne contiendrait pas les taux annoncés d'huile d'olive et de baies de laurier, mais en plus celles-ci seraient totalement remplacées par une huile de même composition que celles de tournesol et de palme. Ce qui peut expliquer l'aspect visuel très homogène et entièrement vert clair de ce savon, complètement différent des autres.

Tout ceci pose un certain nombre de problèmes, d'abord du point de vue de l'étiquetage.

En effet, le savon d'Alep est un produit cosmétique et doit respecter plusieurs mentions obligatoires sur son emballage. L'article 6 de la Directive Cosmétique 76/768/CEE modifiée et l'article L.5131-4 du Code de la Santé Publique prévoient l'inscription sur l'emballage du nom et l'adresse de l'exploitant, du poids ou du volume du produit et d'une date d'utilisation optimale entre autres. Ces mentions ne sont pas toujours retrouvées sur les emballages. Mais ces articles prévoient surtout l'inscription de la véritable liste des ingrédients utilisés lors de la fabrication, sous dénomination officielle (INCI). On voit par ces analyses que cela n'est pas le cas.

Ceci nous amène à un second problème, qui est celui de la législation. Car sans oublier l'incertitude quant à la présence d'huile de graines de laurier pourtant interdite, il est indéniable que la réglementation française n'est pas toujours appliquée (traçabilité, analyse,

respect de la formule originale...) (ANSM, 2014). Pourtant même si le savon d'Alep est majoritairement fabriqué en Syrie, et importé en France, il doit respecter la législation européenne. Cela étant dit, la guerre faisant rage aujourd'hui en Syrie, il devient très compliqué, voire impossible de faire se déplacer des inspecteurs ou des organismes certificateurs sur place (M.Visseyrias, 2014).

On peut ainsi voir les limites du commerce international de certains produits cosmétiques qui trompent le consommateur en mentionnant une composition différente de celle réellement utilisée lors de la fabrication.

ANNEXES

Annexe 1 : Mode opératoire saponification et acétylation

 CHIMIE DES LIPIDES MARINS	MODE OPERATOIRE SAPONIFICATION ACETYLATION ESTERS METHYLIQUES D'ACIDE GRAS (EMAG) N-ACYL PYRROLIDIDES (NAP) sur 50mg	N° de codification : MO-SAP-STRL-AG Révision : A-00 Page : 27/51
--	--	---

Acide Gras (AG) et stérols sur 50 mg d'extrait brut (EB)

SAPONIFICATION :

- Peser 50 mg EB dans un tube à essai en pyrex bouché
- Rajouter 5mL de solution de KOH éthanolique 2mol/L à 80 °C pendant 1,5 h.
- Après refroidissement ajouter 1 mL d'eau et 4 mL de CH₂Cl₂.
- Agiter fermement pour extraire
- Centrifuger 5 min à 3000 rpm

PREPARATION POUR L'ACETYLATION :

- **Sur la phase organique A : (l'insaponifiable, stérols libres)**
 - Ajouter deux pointes de spatules de Na₂SO₄ anhydre et agiter
 - Centrifuger 5 min à 2000 rpm
 - Prélever le surnageant dans deux autres tubes :
 - 500 µL dans un pilulier pour l'analyse GC-MS des stérols libres
 - Le volume restant est évaporé à sec à 45°C sous air comprimé
 - Effectuer l'acétylation (voir MO-ACET)
 - **Garder en pilulier 1 mL pour l'analyse CPG-SM des acétates des stérols**
- **Sur la phase aqueuse B : (libère les acides gras)**
 - Acidifier par environ 500 µL d'une solution HCl 2mol/L pour avoir un pH 4-5 (utiliser un agitateur en verre)
 - Extraire par 4 mL de CH₂Cl₂
 - Centrifuger 5 min à 3000 rpm
 - Ajouter deux pointes de spatule de Na₂SO₄ à la phase organique et agiter
 - Centrifuger 5 min à 3000 rpm
 - Prélever le surnageant dans un autre tube
 - Évaporer à sec sous air comprimé (on obtient les acides gras)
 - Effectuer les EMAG et NAP (voir MO-ESTER-EMAG-NAP).

Annexe 2 : Miniaturisation

 CHIMIE DES LIPIDES MARINS	MODE OPERATOIRE MINITUARISATION ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS (EMAG) ET N-ACYL PYRROLIDIDES (NAP)	N° de codification : MO-ESTER-EMAG- NAP Révision : A-00 Page : 28/1
--	---	--

MeOH : Méthanol

MeOH / HCl : méthanol chlorhydrique

Na₂SO₄ : Sulfate de sodium anhydre, si hydraté le mettre à sécher à l'étuve à 80 °C

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS

REALISATION DES ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS (EMAG) :

Après évaporation à sec ou pour 50 mg de mélange des acides gras dans un tube :

- Ajouter 1 mL de méthanol chlorhydrique MeOH / HCl à 6% (méthanol chlorhydrique à environ 12% (frigo), dilué au ½ avec du méthanol distillé)
- Chauffer à 80°C pendant 1 h
- Après refroidissement, ajouter 1 mL d'eau distillée
- Extraire par 4 mL de CH₂Cl₂ puis centrifuger 5 min à 3000 rpm
- Enlever la phase aqueuse avec une pipette pasteur
- Ajouter deux pointes de spatules de Na₂SO₄ anhydre à la phase organique et agiter
- Centrifuger 5 min à 3000 rpm
- Prélever le surnageant dans un autre tube
- **Garder en pilulier 1 mL pour l'analyse CPG-SM du mélange des EMAG**

REALISATION DES N-ACYL PYRROLIDIDES (NAP)

- Evaporer à sec à 45 °C sous air comprimé le volume restant du surnageant
- Ajouter 500µL de pyrrolidine (frigo) + 100 mL d'acide acétique, chauffer à 85 °C, 1 h
- Après refroidissement ajouter 500 µL d'eau distillée
- Extraire par 4 mL de CH₂Cl₂ et centrifuger 5 min à 3000 rpm
- Enlever la phase aqueuse avec une pipette pasteur
- Ajouter deux pointes de spatule de Na₂SO₄ à la phase organique et agiter
- Centrifuger 5 min à 3000 rpm
- Prélever le surnageant dans un autre tube
- **Concentrer à 1 mL à 45°C sous air comprimé pour la CPG-SM des pyrrolidides**

Annexe 3 : Présentation des sept savons d'Alep analysés

Savon	Nom	Laboratoire/marque	Composition annoncée	Description	Point de vente
G	Savon d'Alep	Laboratoire du Haut Segala	50% HO; 40%BL; 5%NaOH; 5%H ₂ O	Croûte brune dorée, Intérieur vert émeraude	Pharmacie de galerie de centre commercial
H	Authentique savon d'Alep	Soleil d'Orient	88% HO; 12% BL	Croûte brune dorée, Intérieur vert émeraude	Pharmacie de centre ville
SIL	Le Grand Alep	Prophardis	75%HO; 15%BL; soude végétale	Croûte brune dorée, Intérieur vert émeraude	Parapharmacie
PIL	Veritable savon d'Alep	Alepia	HO saponifiée; 25% BL; eau; traces de soude	Croûte brune dorée, intérieur vert pomme	Pharmacie de quartier
L	Savon d'Alep rare	Lauralep	40% huile de baie de laurier biologique; sodium olivate; sodium laurate; aqua; sodium hydroxyde	entièrement lisse et vert clair	Magasin bio
X	Savon d'Alep tradition	KarawanAuthentic	87%HO; 8%BL	Croûte brune dorée, Intérieur vert émeraude	Magasin de produits naturels
Po	Savon d'Alep Laurier	Aleppo Soap Co.	sodium oleate, sodium linoleate, sodium palmitate, aqua, olea europea oil unsaponifiable, sodium laurate, sodium myristate, sodium hydroxyde, sodium arachidate	Croûte brune dorée, Intérieur vert émeraude	Chaîne de magasins de produits de la mer

HO=huile d'olive ; BL=huile de baies de laurier

Annexe 4 : Fiche technique de l'huile de baies de laurier



Nom : Huile végétale de baies de laurier

Marque : « AROMA ZONE »

Composition : *Laurus nobilis*

Origine : Turquie

Culture : sauvage

Date de pression : 08/2012

N° de lot : OHVO222-1/1854

Date de péremption : 08/2014

Annexe 5 : Estimation du taux des principaux acides gras d'après la composition des savons.

Savon SIL

Principaux AG	Taux calculé (%)	Taux expérimental (%)
Oléique	65	70
Linoléique	6,8	< 5
Palmitique	2	17
Laurique	4,5	< 1

+ 5% arachidique

Savon PIL

Principaux AG	Taux calculé (%)	Taux expérimental (%)
Oléique	69,5	69
Linoléique	7,8	< 4
Palmitique	3	18
Laurique	7,5	3

Savon X

Principaux AG	Taux calculé (%)	Taux expérimental (%)
Oléique	71,4	70
Linoléique	6,9	< 5
Palmitique	1	16
Laurique	2,4	< 1

+ 5% stéarique

Savon H

Principaux AG	Taux calculé (%)	Taux expérimental (%)
Oléique	74	73
Linoléique	7,4	< 5
Palmitique	1,5	16
Laurique	3,6	< 3

+ 16% stéarique

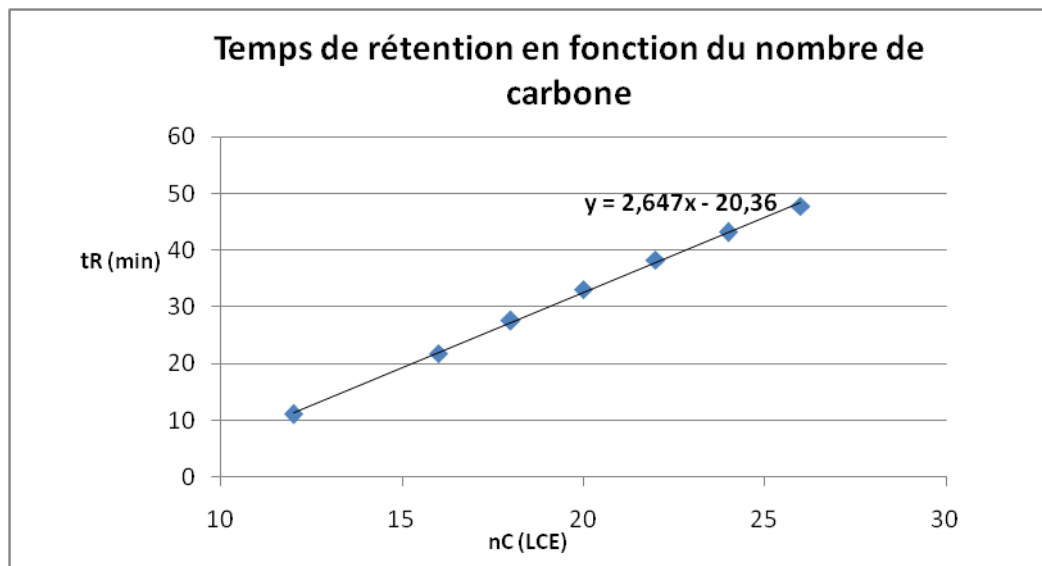
Savon G**Savon L**

Principaux AG	Taux calculé (%)	Taux expérimental (%)	Taux expérimental (%)
Oléique	57	68	18
Linoléique	7,5	< 5	49
Palmitique	5	17	26
Laurique	12	5	< 3

+ 16% stéarique

Annexe 6 : LCE et proportions des AG présents dans le savon G

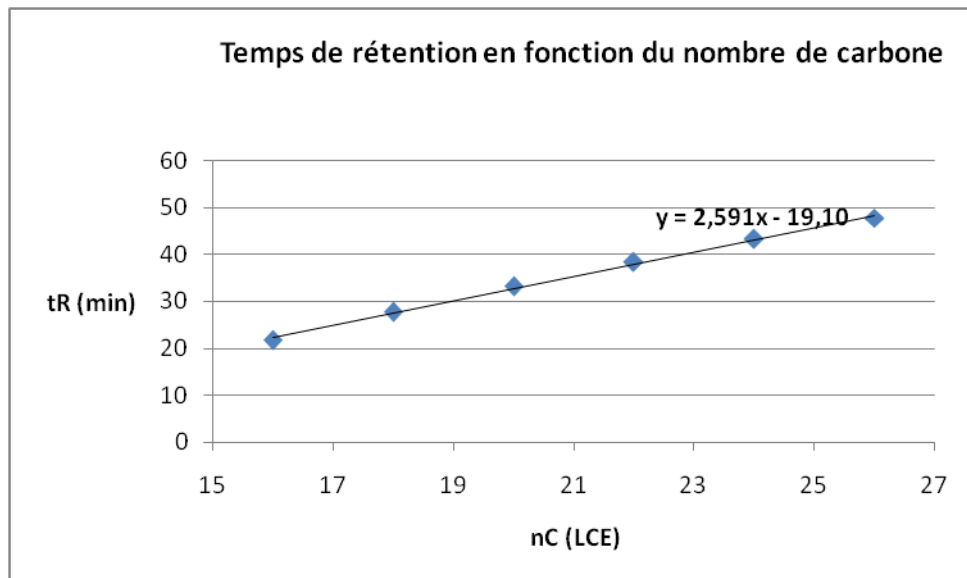
nC (LCE)	12	16	18	20	22	24	26
tR (min)	11,02	21,77	27,63	33,15	38,34	43,21	47,75



Acide gras	%
18:1, Δ9 (Oléique)	67,90
16:0 (Palmitique)	16,86
12:0 (Laurique)	5,54
18:0 (Stéarique)	3,59
20:0 (Arachidique)	3,51
16:1, Δ9	0,94
20:1, Δ11	0,60
19:1	0,45
22:0	0,28
24:0	0,18
26:0	0,16

Annexe 7 : LCE et proportions des AG présents dans le savon H

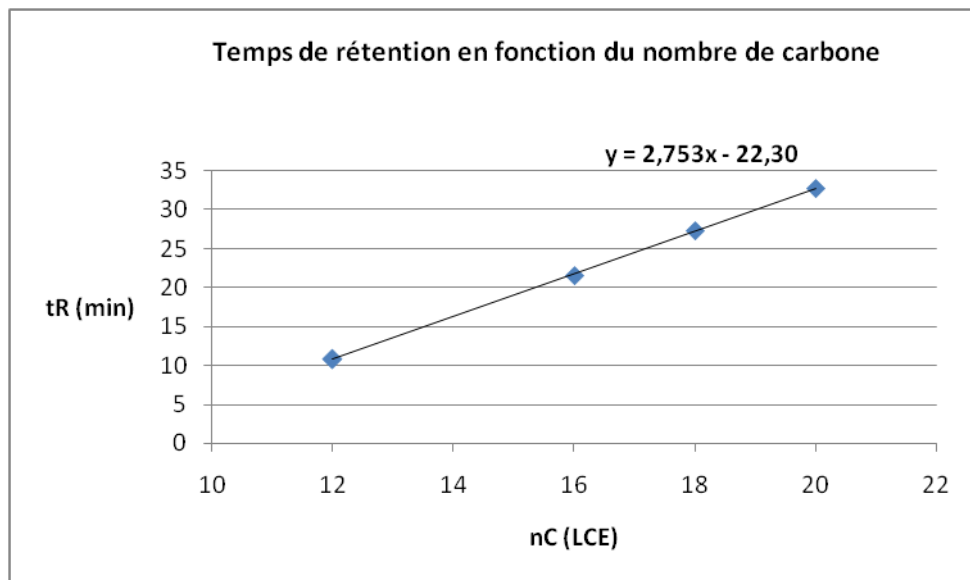
nC (LCE)	16	18	20	22	24	26
tR (min)	21,78	27,71	33,16	38,32	43,19	47,74



Acide gras	%
18:1, Δ9 (Oléique)	73,28
16:0 (Palmitique)	15,92
18:0 (Stéarique)	5,00
20:0 (Arachidique)	3,08
16:1, Δ9	0,85
18:2 cj	0,61
20:1, Δ11	0,43
22:0	0,32
24:0	0,27
26:0	0,26

Annexe 8 : LCE et proportions des AG présents dans le savon L

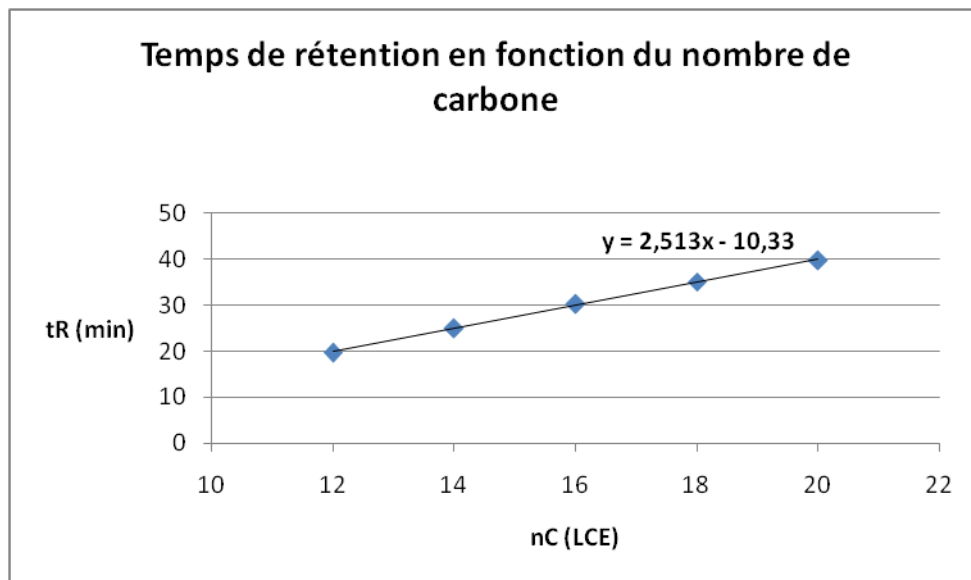
nC (LCE)	12	16	18	20
tR (min)	10,8	21,58	27,32	32,79



Acide Gras	%
18:2, Δ9,12 (Linoléique)	48,59
16:0 (Palmitique)	25,81
18:1 (Oléique)	18,16
12:0 (Laurique)	3,17
18:0 (Stéarique)	2,86
16:1, Δ9	0,85
20:0	0,35
14:0	0,22

Annexe 9 : LCE et proportions des AG présents dans le savon PIL

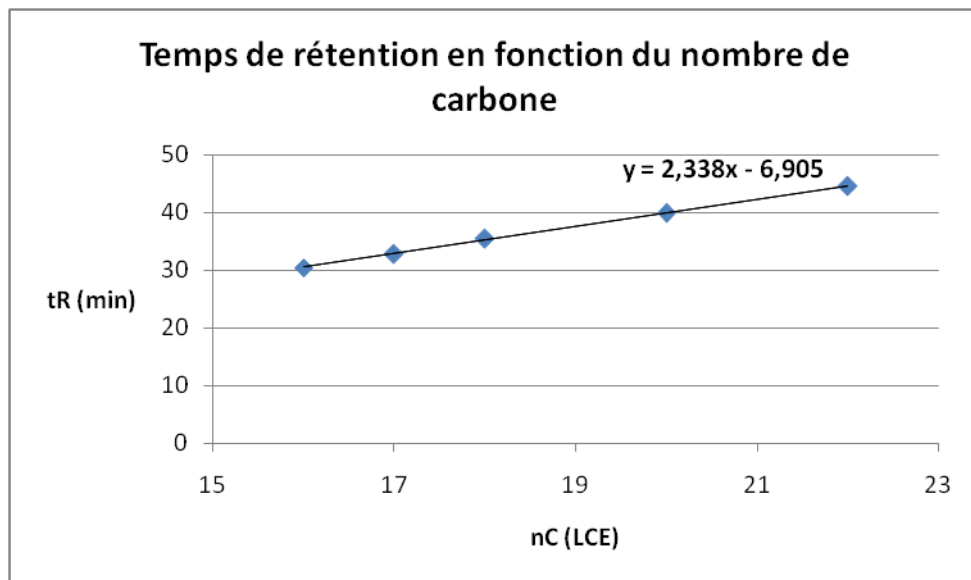
nC (LCE)	12	14	16	18	20
tR (min)	19,6	24,9	30,2	35,1	39,64



Acide gras	%
18:1, Δ9 (Oléique)	69,26
16:0 (Palmitique)	18,11
18:0 (Stéarique)	3,87
12:0 (Laurique)	2,86
18:2 cj	1,49
20:0	1,43
20:1, Δ11	0,72
16:1,Δ9	0,52
14:0	0,47
22:0	0,29
24:0	0,26
26:0	0,25
18:2 cj	0,16
18:3 cj	0,11
25:0	0,06
23:0	0,06
21:0	0,05
17:0	0,05

Annexe 10 : LCE et proportions des AG présents dans le savon Po

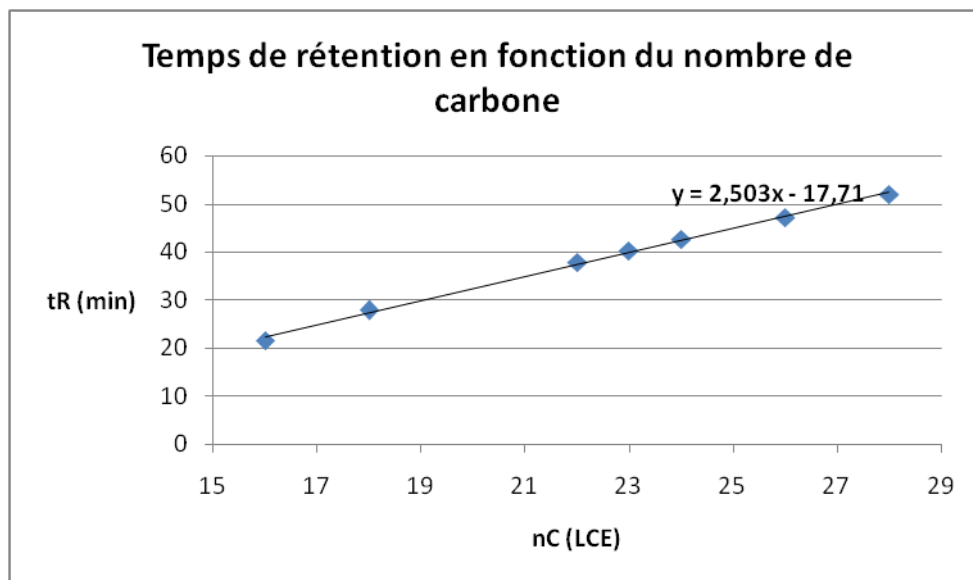
nC (LCE)	16	17	18	20	22
tR (min)	30,45	32,78	35,41	39,8	44,53



Acide gras	%
18:1, Δ9 (Oléique)	74,07
16:0 (Palmitique)	15,86
18:0 (Stéarique)	4,38
20:0	2,31
20:01	0,90
16:1,Δ7	0,52
16:1, Δ9	0,47
18:2 cj	0,35
22:0	0,29
26:0	0,26
24:0	0,26
17:0	0,21
28:0	0,11
17:0	0,01

Annexe 11 : LCE et proportions des AG présents dans le savon SIL

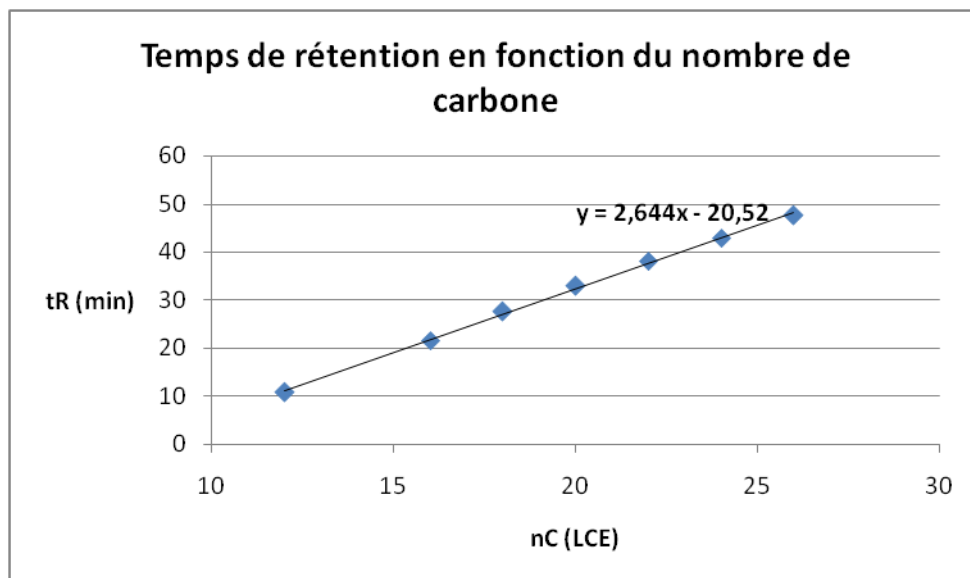
nC (LCE)	16	18	22	23	24	26	28
tR (min)	21,59	27,77	37,79	40,23	42,63	47,16	51,92



Acide gras	%
18:1, Δ9 (Oléique)	69,06
16:0 (Palmitique)	17,22
20:0 (Arachidique)	4,50
16:1, Δ9	0,92
20:1, Δ11	0,80
18:2 cj	0,67
18:3 cj	0,63
18:2, Δ9,12 (Linoléique)	0,45
22:0	0,37
24:0	0,32
26:0	0,32
28:0	0,15
12:0 (Laurique)	0,06
23:0	0,06
18:0	4,46

Annexe 12 : LCE et proportions des AG présents dans le savon X

nC (LCE)	12	16	18	20	22	24	26
tR (min)	10,75	21,58	27,49	32,96	38,07	42,94	47,48



Acide gras	%
18:1, Δ9 (Oléique)	69,59
16:0 (Palmitique)	16,53
18:0 (Stéarique)	4,94
20:0 (Arachidique)	3,78
18:2, Δ9	1,78
16:1	0,89
18:2 cj	0,68
20:1, Δ11	0,45
22:0	0,35
24:0	0,30
26:0	0,29
17:1	0,20
28:0	0,11
12:0 (Laurique)	0,08
17:0	0,00

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- C. Almayrac, A. Caldo, 2010
Le savon d'Alep
Nantes
- ANSM, <http://www.ansm.sante.fr>
visite le 02/09/14
- P. Arpino, A. Prévôt, J. Serpinet, J. Tranchant, A. Vergnol, P. Witier, 1995
Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 4^e éd.
Masson, Paris.
- G. Barnathan, 1993
Acides gras et stérols d'éponges marines du Sénégal et de Nouvelle-Calédonie
Thèse de Doctorat, Université de Nantes.
- W.W. Christie, 1988
Equivalent chain-lengths of methyl ester derivatives of fattyacids on gaz chromatography. *J. Chromatog.*, **447** : 305-314.
- W.W. Christie, 1989
Gaschromatography and lipids – A pratical guide. The oilyPress, Ayr, Scotland
- C. Delpal
Document proposé lors de la vente du Savon d'Alep de Karawan authentic
- Grand Larousse Encyclopédique, 1964
Tome neuvième,
Editions Larousse
- T. Grandin, 1931
La savonnerie traditionnelle à Alep, Bulletin d'études orientales
Ed Institut français d'étude arabe à Damas
- A.T. James, A.J.P. Martin, 1956
Gas-liquidchromatography : the separation and indentification of the methyl esters of saturated and unsaturatedacidsfromformicacid to n-octadecanoicacid. *Biochem. J.*, **63** : 144-152.
- M. Kates, 1986
Techniques in Lipidology– Laboratory Techniques in Biochemistry and molecularBiology
Vol.3
Burdon R.H. & van Knippenberg éd.
Elsevier, Amsterdam, New York, London

- La maison d'Orient©
www.alepia.com
Visite les 03/10/13 et 20/08/14
- H. de Monteux, 1572
Conservation de santé et Prolongation de la vie
Paris, p.96
- G.J. Nelson, 1974
Elution characteristics of fattyacidmethyl esters on capillarycolumns. *Lipids*, **9** : 254-263.
- Rafatowski *et al.*, 2008
Fatty acids composition, tocopherols and β -carotene content in Polish commercial vegetable oils
Pakistan Journal of Nutrition, p.279
- J.Rioual, 2011
Que faut-il savoir sur les savons ? Zoom sur le savond'Alep.
Nantes
- H.B. Routh, K.R. Bhowmik, L.C. Parish, J.A. Witkowski, 1996
Soaps: from Phoenicians to the 20th Century –A historical review
Clinics in dermatology, p3-6
- N. Ruiz, 2007.
Micromycètes et métabolites fongiques en milieu marin - Production, identification et évaluation pharmacologique de lipides, acides gras et peptides.
Université de Nantes, pp. 283.
- Saryane sas©
<http://www.savon-d-alep.com/>
visite les 03/10/13 et 20/08/14
- G. Vigarello, 1985
Le propre et le sale –L'hygiène du corps depuis le Moyen Âge-
Editions du Seuil
- M.Visseyrias, 2014
Le savon d'Alep emporté par la guerre civile en Syrie
Le Figaro Economie
- Q.T. Yu, B.N. Liu, J.Y. Zhang and Z.H. Huang, 1988
Location of methylbranching in fattyacids : Fattyacids in uropygial secretion of shanghaiduck by GC-MS of 4,4-dimethyl-oxazoline derivatives. *Lipids*, **23** : 804-810.

Nombre total de références : 22.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: La ville d'Alep dominée par sa citadelle (<i>www.humanite.fr</i>).....	2
Figure 2: Etuve de Vésone (<i>www.universrr.com</i>)	3
Figure 3: Saponification en chaudron (<i>www.derm-alep.com</i>).....	5
Figure 4: Découpe et estampillage du savon (<i>www.derm-alep.com</i>).....	6
Figure 5: Démarrage du séchage (<i>www.derm-alep.com</i>)	6
Figure 6: Schéma explicatif de la CPG (<i>source : laboratoire MMS</i>).....	9
Figure 7: Schéma explicatif de la spectrométrie de masse (<i>source : laboratoire MMS</i>)	9
Figure 8: Réaction 1. Saponification et libération de l'acide gras.....	10
Figure 9: Réaction 2 : Estérification	10
Figure 10: Formation du dérivé NAP.....	11
Figure 11: Droite exprimant le temps de rétention en fonction du nombre de carbone.	13
Figure 12: Programmation de la température de la colonne pour l'analyse des EMAG.....	14
Figure 13: Programmation de la température de la colonne pour l'analyse des NAP.	14
Figure 14: Courant ionique total des EMAG du savon X.....	15
Figure 15: Réarrangement de Mac Lafferty pour les EMAG.....	16
Figure 16: Ions-fragments homologues des EMAG.....	16
Figure 17: Spectre de masse à 27.5min	17
Figure 18: Réarrangement de Mac Lafferty pour les NAP	17
Figure 19: Ions-fragments homologues des NAP.....	18
Figure 20: Spectre de masse à 29.7min	19
Figure 21: Proportions en principaux AG des différents savons.....	20
Figure 22: Proportions des principaux AG dans l'huile de baies de lauriers analysée.....	22

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Nombre de C et temps de rétention	13
Tableau 2: Nombre de carbone et m/z correspondant pour les EMAG	16
Tableau 3: Nombre de carbone et m/z correspondant pour les NAP	18
Tableau 4: Composition des principaux acides gras de différentes huiles végétales	22

Nom – Prénoms : ROBSONMANITRANDRASANA Antsa Estelle

Titre de la Thèse : Etude de la composition en acides gras de plusieurs savons dits « d'Alep ». Comparaison et discussion

Résumé de la thèse :

Profitant de l'attrait actuel du grand public pour les produits « naturels », le savon d'Alep est un produit cosmétique de plus en plus utilisé. En effet, ancêtre du savon de Marseille, il met en avant une fabrication artisanale et une composition traditionnelle simpliste à base de trois ingrédients seulement : l'huile d'olive, l'huile de baie de laurier et la cendre de salicorne comme base alcaline. Cette thèse a pour objet de vérifier cette composition au travers de l'analyse en laboratoire des acides gras de sept savons achetés au hasard dans différents commerces.

Grâce à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM), les acides gras reconnus permettent d'obtenir le profil des huiles composant ces savons. Il est donc possible de comparer la composition théorique, annoncée sur l'emballage, et la composition réelle obtenue grâce aux différentes techniques d'analyse.

MOTS CLES :

SAVON, ALEP, ACIDES GRAS

JURY :

PRESIDENT : Mme Laurence COIFFARD, Professeur de Cosmétologie

Faculté de Pharmacie de Nantes

ASSESEURS : Mme Gaëtane WIELGOSZ COLLIN, Maître de Conférences en Chimie Générale,
Faculté de Pharmacie de Nantes

Mme Catherine DUMAS-PILHOU, Pharmacien titulaire,

Allée des Marguerites, 44600 Saint Nazaire

Adresse de l'auteur :

10 Boulevard de Sunderland, 44600 Saint Nazaire