Les secrets de l'encens

Nicolas Baldovini

Résumé Les matières premières aromatiques naturelles sont des mélanges complexes renfermant des substances odorantes dont l'identité est souvent encore mal connue, ce qui est d'autant plus étonnant que leur utilisation pour leurs propriétés parfumantes est parfois très ancienne. L'encens est l'un des plus vieux parfums naturels, et sans doute la meilleure illustration de ce paradoxe car les constituants contribuant à son odeur typique n'ont jamais été décrits jusqu'à présent. Cet article détaille l'identification de deux acides naturellement présents dans l'encens et contribuant de manière capitale à sa note de fond caractéristique.

Mots-clés **Encens, oliban, odorants d'impact, chromatographie gazeuse-olfactométrie, acides olibaniques.**

Abstract **The secrets of frankincense**

Natural aromatic raw materials are complex mixtures containing odorous substances whose identity is often poorly known, even today. This observation is surprising since their use for their fragrant properties is sometimes very old. Frankincense is one of the oldest natural fragrant ingredients, and probably the best illustration of this paradox as the constituents contributing to its typical odor have never been described. This article details the identification of two natural acidic constituents of frankincense, which are key olfactory contributors of its characteristic base note.

Keywords **Frankincense, olibanum, key odorants, gas chromatography-olfactometry, olibanic acids.**

Les matières premières aromatiques naturelles occupent encore aujourd'hui une position privilégiée dans le monde de la parfumerie. Elles sont obtenues par extraction ou distillation des plantes à parfum, et ont été employées bien avant que les progrès de la chimie organique ne permettent de produire des substances synthétiques odorantes pouvant être incorporées dans les compositions de parfums. Les premières industries de la parfumerie se sont donc surtout consacrées à l'art de transformer les plantes aromatiques en huiles essentielles et extraits présentant de bonnes qualités olfactives, et reproduisant aussi fidèlement que possible l'odeur des plantes fraîches. Parmi les ingrédients des parfumeurs d'aujourd'hui, on peut considérer les matières premières naturelles comme des éléments complémentaires des substances de synthèse, même si leur proportion est généralement assez réduite dans les compositions modernes. Il faut noter ici que ces deux catégories d'ingrédients ne s'opposent pas, car elles s'utilisent différemment par les parfumeurs. Les odorants de synthèse sont dans la plupart des cas des substances pures, chimiquement bien définies. Les propriétés olfactives d'un odorant pur sont donc uniformes d'un échantillon à l'autre, pour peu qu'il soit issu de procédés de synthèse reproductibles. La situation est tout autre pour une huile essentielle ou un extrait de plante. Comme ces derniers sont obtenus par transformation d'un végétal, leur composition complexe est influencée par de nombreux paramètres (mode d'extraction, origine géographique et conditions de culture de la plante, aspects génétiques et pédoclimatiques, etc.). En ce sens, ces ingrédients sont comparables à des vins, dont la qualité dépendra des méthodes de fabrication du producteur, mais aussi des crus et des millésimes... Pour les chimistes, les matières premières naturelles sont des objets de recherche d'une richesse inépuisable. Elles renferment un nombre considérable [1] de constituants, dont une bonne partie est souvent inconnue. Les structures de ces composants sont parfois fort complexes, même si on ne considère que les molécules potentiellement odorantes, à savoir les constituants peu polaires à moins de vingt atomes de carbone.

D'un autre côté, le système olfactif apporte une dimension supplémentaire dans la complexité de notre perception de ces matières premières. Parmi les cinq sens, l'odorat – sens chimique par excellence – est sans conteste le moins bien connu. Si on l'assimile à un détecteur, on ne peut qu'être fasciné par le nombre considérable de nuances avec lesquelles il peut donner une réponse [2]. Il a également la particularité d'être à la fois très sensible (certaines molécules seront détectées dans l'air à des concentrations de l'ordre de quelques parties par billion), mais aussi très sélectif puisqu'à l'inverse : on connait des substances très faiblement odorantes (méthanol, éthane…) ou même totalement inodores (eau, azote…). Cette sélectivité encore mal expliquée permet à l'odorat de discriminer des structures moléculaires très proches. À l'inverse, les odeurs de substances chimiquement très différentes sont parfois étonnamment similaires (*figure 1*).

On comprend donc mieux la complexité des relations qui peuvent exister entre les matières premières naturelles et le sens de l'odorat. En effet, parmi la multitude de composants de ces mélanges, un grand nombre contribuera de manière très modeste (ou pas du tout) à l'odeur globale, alors qu'une petite poignée aura un impact olfactif considérable. Et cette distinction entre contributeurs mineurs et majeurs ne dépend pas tant de leur teneur dans le mélange que de leur puissance olfactive intrinsèque. Ces considérations expliquent en partie un constat paradoxal que l'on peut faire en parcourant la littérature : pour une matière première aromatique naturelle donnée, on peut facilement trouver un très grand nombre de publications décrivant sa composition en composés volatils, souvent accompagnée de tests d'activité biologique tels que les mesures d'activité antibactérienne, antifongique, etc. En revanche, on rencontre généralement très peu de travaux s'attachant à caractériser les constituants contribuant à son odeur caractéristique, et les rares études publiées sur ces

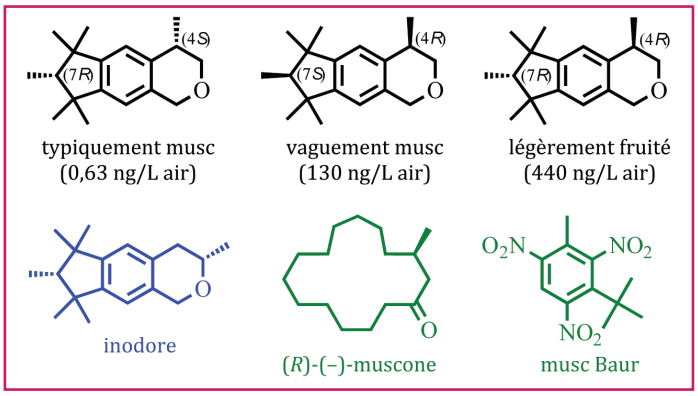

Figure 1 - **La stéréosélectivité de la détection du système olfactif humain**. Le galaxolide® est une substance de synthèse à odeur de musc, très employée dans les formulations parfumantes. Dans sa forme commerciale, elle est constituée d'un mélange d'isomères (dont trois apparaissent en noir sur la figure), le plus puissant étant le 4*S*, 7*R*. La concentration minimale perceptible (le seuil de détection) de cet isomère est de 0,63 ng par litre d'air. On note que son énantiomère est toujours musqué, mais deux cent fois moins puissant. Le diastéréoisomère 4*R*, 7*R* n'a plus l'odeur du musc, mais est faiblement fruité, et sept cent fois moins puissant. Enfin, l'isomère de position du méthyle (en bleu) est inodore [5]. Il faut noter que de nombreuses autres substances (en vert) possèdent l'odeur typique du musc, comme la (*R*)-(−)-muscone (odorant clé du musc naturel), ou encore les muscs nitrés tels que le musc Baur, qui a été découvert de manière totalement fortuite dans l'industrie des explosifs !

aspects reportent très souvent des résultats contradictoires. Dans le cas d'une matière première principalement utilisée pour ses propriétés parfumantes, une telle situation est surprenante et est surtout due aux difficultés techniques qu'il faut surmonter pour répondre à cette question d'apparence simple. La connaissance des odorants d'impact est pourtant extrêmement utile, car elle permet d'aider à formuler des reproductions artificielles de la matière première. De nombreux ingrédients utiles pour la formulation d'arômes et de parfums ont d'ailleurs été découverts dans le cadre d'études analytiques consacrées à la détermination des contributeurs odorants des matières premières naturelles [3].

L'encens, un des plus vieux parfums du monde

Il est difficile de savoir quels furent les premiers ingrédients employés par l'homme pour leurs propriétés parfumantes. De prime abord, on peut penser aux fleurs et aux plantes fraîches, mais leur caractère périssable les rendait sans doute difficiles à utiliser autrement que de manière ponctuelle. L'étymologie du mot parfum (*per fumum*, « par la fumée » en latin) évoque un autre dispositif parfumant : en brûlant, certaines matières premières aromatiques diffusent une odeur agréable, et leur utilisation pour cet effet a probablement accompagné la domestication du feu par l'homme. L'origine de cette pratique remonterait donc aux temps préhistoriques, pour lesquels on ne dispose donc par définition d'aucune trace écrite.

Dans le monde de la parfumerie, l'encens, appelé aussi oliban, désigne une gomme-résine [4] produite par des arbres du genre *Boswellia* (famille des Burseraceae) répandus principalement dans les régions arides et montagneuses des deux côtés du golfe d'Aden et de la mer Rouge, en Afrique (Somalie, Éthiopie, Érythrée) ou dans le sud de la péninsule arabique (Oman, Yémen). Lorsque l'écorce de l'arbre est incisée, le liquide qui s'en écoule se transforme lentement en « larmes » de gomme-résine sous l'effet de l'exposition à l'air et à la lumière du soleil. Diverses variétés de larmes peuvent être obtenues lors de la collecte manuelle, et sont classées en différents grades selon leur couleur, leur opacité et la présence plus ou moins importante de débris d'écorce (*figure 3*).

L'histoire très ancienne de l'encens a débuté il y a plus de six millénaires, à l'époque des premières grandes civilisations de l'Égypte, de la Perse et de la Mésopotamie, ce qui a conduit de nombreux auteurs à le considérer comme l'un des premiers matériaux aromatiques utilisés par les humains [5]. C'était un ingrédient du baume de momification des anciens Égyptiens [6], mais il était surtout employé pour ses propriétés odorantes sous forme de matériau à brûler, dans un contexte sacré ou profane. Cet usage a perduré dans les mondes grecs et romains, et s'est perpétué jusqu'à aujourd'hui puisqu'il est toujours brûlé dans des encensoirs lors des cérémonies religieuses catholiques et orthodoxes. L'importance de l'encens dans l'histoire antique est bien illustrée par l'existence de la célèbre « route de l'encens » qui reliait les régions productrices de l'époque (dans l'actuel Sultanat d'Oman) aux zones de consommation en Égypte, à Jérusalem et dans le monde méditerranéen. L'encens est d'ailleurs mentionné plus de 22 fois dans la Bible, notamment comme l'un des cadeaux précieux offerts au Christ par les Rois Mages.

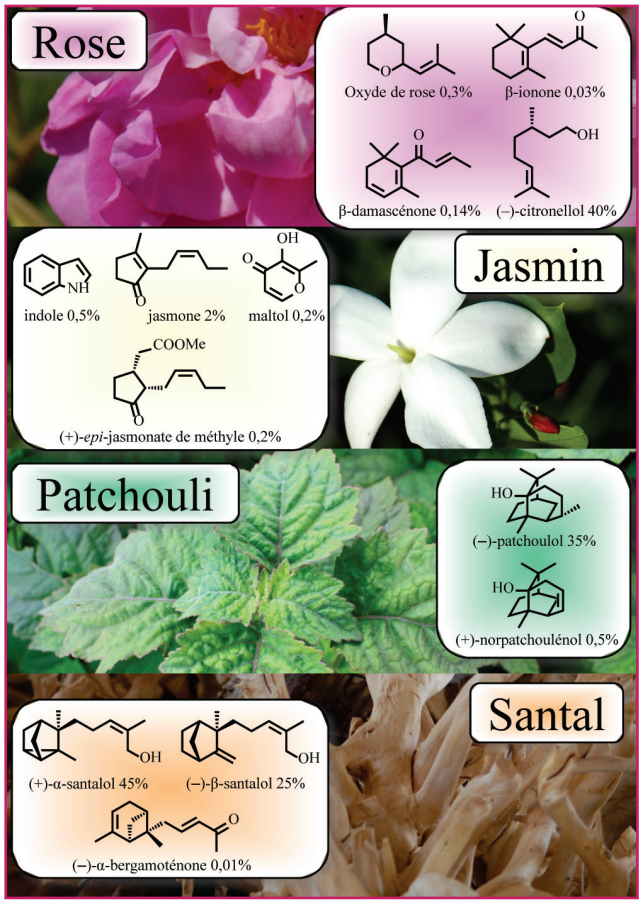

Figure 2 - **Plantes à parfum de première importance : la rose, le jasmin, le patchouli et le bois de santal**. Les structures et noms de quelques-uns des constituants contribuant de manière capitale à leur odeur caractéristique sont représentés, avec les pourcentages massiques indiquant les teneurs auxquelles ces substances sont généralement présentes dans le produit de transformation de la plante (extrait au solvant pour la rose et le jasmin ou huile essentielle pour le santal et le patchouli).

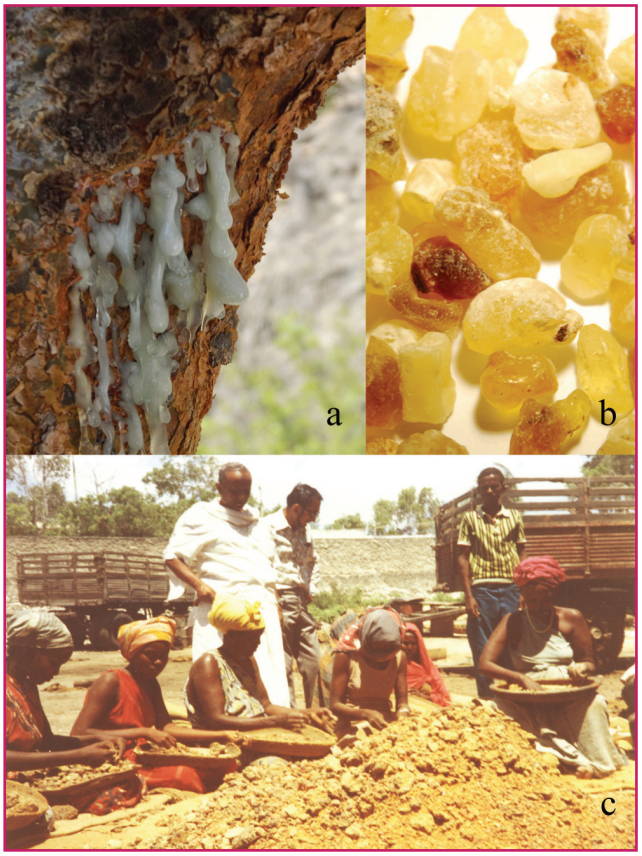

Figure 3 - Gomme-résine d'encens exsudant de l'écorce d'un arbre fraîchement incisé (a). Larmes de gomme-résine commerciale (mélange de différents grades) (b). Le tri de l'encens en Somalie (c). Crédits photos : Sociétés Albert Vieille (a) et Robertet (c).

La composition chimique de l'encens

La composition chimique de la gomme-résine d'encens a fait l'objet de nombreux travaux qui ont montré que cette matière première était relativement complexe. La partie hydrosoluble (la gomme) est constituée de polysaccharides et ne représente généralement pas plus de 10 % du total. Le complément (la résine, soluble dans l'alcool) renferme une proportion importante de triterpénoïdes [7] tels que les acides boswelliques, et de 3 à 15 % d'une fraction volatile qui peut être hydrodistillée pour fournir l'huile essentielle d'encens. C'est dans cette huile essentielle que l'on retrouve les constituants odorants conférant à la gomme-résine son parfum caractéristique qui se diffuse lors de sa combustion. De nos jours, l'encens est encore une matière première aromatique importante pour l'industrie de la parfumerie, où il est principalement utilisé sous forme d'huile essentielle. La composition de cette huile peut être grossièrement divisée en deux types chimiques principaux, qui dépendent de l'origine botanique et géographique de l'arbre ayant fourni la gomme-résine : un premier type caractérisé par la présence de monoterpènes classiques (α-pinène, α-thujène, limonène), communément attribués à *Boswellia sacra* et *B. frereana*, et un second dominé par l'acétate de *n*-octyle, habituellement associé à *B. papyrifera*. La principale espèce utilisée dans l'industrie des parfums est *Boswellia carterii*, qui semble pouvoir produire les deux types d'huile essentielle, sans que l'on sache si cette espèce inclut deux véritables chémotypes ou si ce constat repose sur de mauvaises identifications botaniques. Il est clair qu'à l'heure actuelle, le contexte politique instable des zones de production permet difficilement d'y mener des études rigoureuses sur la botanique de l'espèce, et la traçabilité de la gomme-résine est un des problèmes récurrents rencontrés par les professionnels du commerce de l'encens. Une particularité notable des huiles essentielles d'encens est que tous les chémotypes renferment quasiment toujours des constituants diterpéniques macrocycliques caractéristiques tels que l'incensole ou le serratol.

Les composés odorants de l'encens

Quels que soient l'espèce et le type chimique, il apparait que toutes les gommes-résines d'encens partagent des propriétés olfactives communes [8]. L'odeur typique de la gomme-résine et de l'huile essentielle a été décrite comme « balsamique », « résineuse » et « terpénique », mais un terme assez récurrent parmi les descripteurs fréquemment associés à la note de fond est l'odeur de « vieille église ». Cette évocation n'a finalement rien de surprenant puisque de nos jours en Occident, les églises sont les seuls endroits où l'encens est utilisé comme unique matière première parfumante.

Le travail que nous avons mené sur l'encens est parti de l'observation évoquée précédemment. Comme pour de nombreuses matières premières, les informations de la littérature concernant l'identité exacte des constituants odorants responsables de l'odeur typique de l'encens sont rares et contradictoires. Ce constat est d'autant plus paradoxal qu'il concerne un des plus vieux parfums du monde, ce qui nous a incité à mieux connaitre cette matière première fascinante. La première mention des odorants de l'encens est due à Obermann, qui a détaillé la composition de la fraction acide des deux types chimiques de l'huile essentielle (à acétate de *n*-octyle et α-pinène) [9]. Il a mentionné que dans les deux cas, « des acides monoterpéniques » jouaient un rôle important dans l'odeur caractéristique de l'encens, mais n'a pas pu donner de structure précise. Dans une étude publiée la même année, De Rijke *et coll.* ont également souligné l'importance de la contribution olfactive de la fraction acide, dans laquelle l'acide α-campholytique a été identifié et décrit comme

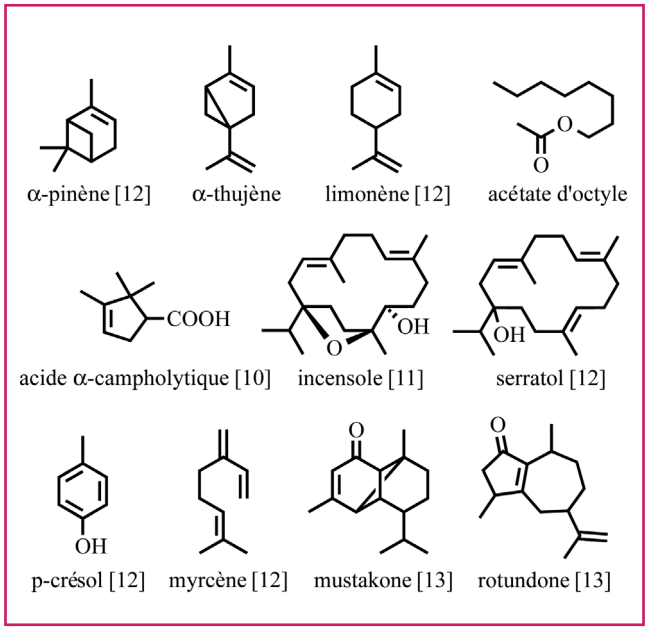

Figure 4 - Constituants principaux et composés odorants des huiles essentielles d'encens. Les références des études reportant leur participation à l'odeur de l'encens sont indiquées à côté du nom.

possédant « *une odeur assez forte qui rappelle l'huile* » [10]. Plus récemment, Hasegawa a mentionné que les constituants diterpéniques tels que l'incensole étaient des substances importantes pour l'odeur [11], et finalement, Niebler et Büttner ont publié une série d'études [12-13] basées sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (CPG-O) qui a mis en avant un certain nombre de contributeurs odorants, parmi lesquels deux cétones sesquiterpéniques, la mustakone et la rotundone. Il est intéressant de noter que l'odeur de la première a été décrite dans ce travail comme « *épicée, boisée, légèrement grasse, bouillon de viande et balsamique* », tandis que la rotundone, une substance déjà connue comme odorant d'impact de certains vins et surtout du poivre [14], est plutôt connue pour sa note épicée/poivrée. Dans ces derniers travaux, aucun des contributeurs odorants les plus importants n'a été véritablement décrit comme présentant une odeur typique de l'encens.

Étude analytique

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris de rechercher les odorants contribuant à l'odeur de l'huile essentielle d'encens, et plus particulièrement ceux qui participaient à sa note de fond caractéristique [15]. La première étape a été de sélectionner soigneusement un échantillon d'huile essentielle d'encens dont les propriétés organoleptiques et la composition étaient conformes aux critères de qualité standard. Pour cela, nous avons été accompagnés par des experts de la Société Albert Vieille (Vallauris), un partenaire industriel spécialisé dans la vente de matières premières naturelles telles que l'huile essentielle d'encens. Grâce au contrôle de ses filières d'approvisionnement, la société a pu fournir à notre laboratoire un échantillon de 3 kg d'huile essentielle de l'espèce *B. carteri* distillée dans l'entreprise à partir d'un lot de gomme-résine de Somalie rigoureusement sélectionné. L'analyse chromatographique a montré une composition standard riche en monoterpènes comme l'α-pinène et le limonène. Pour caractériser les principaux constituants odorants de cet échantillon, nous avons d'abord réalisé des expériences de CPG-O/AEDA (*figures 5* et *6*). Cette approche est reconnue comme une méthode particulièrement efficace pour le criblage des odorants d'impact, malgré certaines limitations [16]. Dans les expériences initiales de CPG-O menées sur notre échantillon d'huile essentielle d'encens, un total de vingt-cinq odeurs différentes a été détecté par les quatre personnes impliquées dans l'étude. Cependant, en ne considérant que les odeurs perçues de manière commune par tous ces panélistes, leur nombre a été réduit à sept. Cette observation est très courante dès lors qu'on implique plusieurs personnes dans des analyses olfactives, car la variabilité de sensibilité interindividuelle peut être très importante pour certains composés. Ainsi, pour simplifier les données brutes issues de la CPG-O, une approche classique consiste à ne conserver que les odeurs perçues de manière unanime par un panel, afin de tendre vers des résultats plus représentatifs pour une population importante. L'utilisation de la méthode AEDA a permis d'estimer l'importance de la contribution de chacune de ces sept odeurs, et en moyennant leurs valeurs de facteurs de dilution individuels, un olfactogramme global a pu émerger. La suite d'un tel travail consiste alors à identifier les constituants responsables de chacune de ces odeurs, en se basant sur les techniques de chromatographie gazeuse telles que la CPG-SM qui permettent de caractériser les composants produisant les signaux du chromatogramme. Ainsi, deux des sept odorants de l'olfactogramme ont pu être

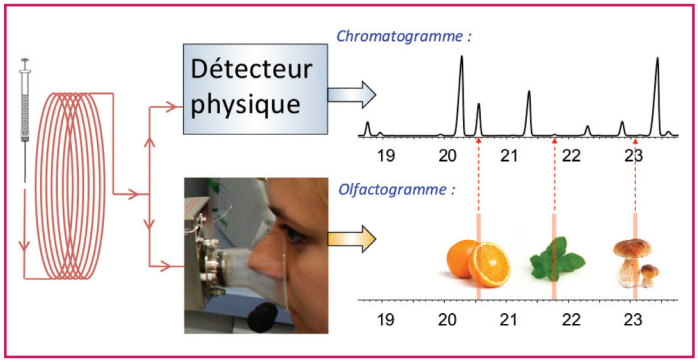

Figure 5 - Principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (CPG-O) : le flux sortant de la colonne du chromatographe est divisé en deux courants synchrones. Le premier est dirigé vers un détecteur physique (détecteur à ionisation de flamme, spectromètre de masse ou autre) et génère un chromatogramme. Le second courant est amené vers le nez d'un évaluateur qui décrit ses perceptions olfactives en fonction du temps, et produit ainsi un olfactogramme. En superposant les deux résultats, on peut repérer les signaux du chromatogramme correspondant à des composés odorants. Comme dans l'exemple représenté ci-dessus, on détecte souvent l'odeur de composés minoritaires, tandis que celle de certains constituants majeurs n'est pas décelée.

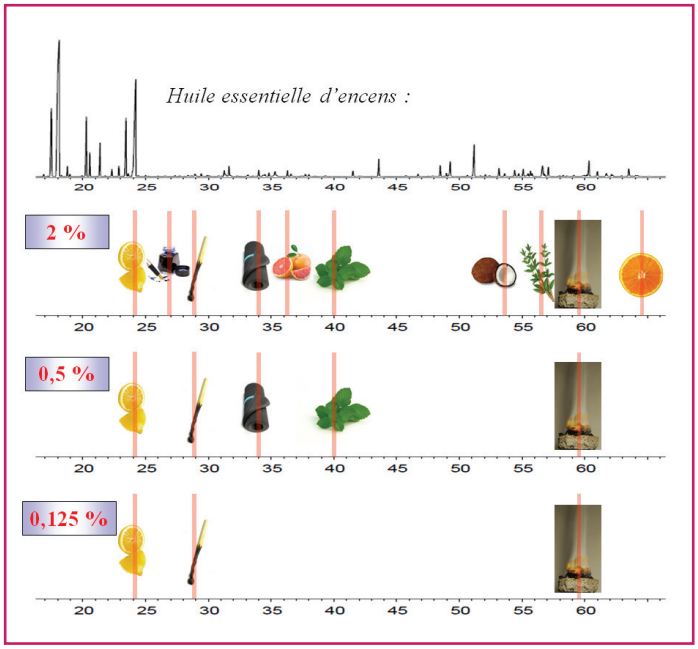

Figure 6 - La technique de CPG-O AEDA (« Aroma Extract Dilution Analysis ») est l'une des plus couramment employées pour proposer un classement des odorants en fonction de l'importance de leur contribution. Son principe repose sur l'analyse par CPG-O d'un échantillon à différentes dilutions. Dans cette figure, on montre le résultat d'une étude AEDA sur une huile essentielle d'encens. L'expérience initiale, réalisée sur un échantillon contenant 2 % d'huile, produit un olfactogramme comportant dix perceptions odorantes différentes. En répétant l'analyse dans les mêmes conditions, mais sur une solution quatre fois plus diluée (0,5 %), cinq de ces odeurs ne sont plus perçues car leurs odorants correspondants ne sont plus détectables à concentration quatre fois moins importante. On poursuit alors les cycles de dilution/analyse CPG-O jusqu'à ce que plus aucune odeur ne soit détectée. On considère généralement que les contributeurs odorants les plus importants sont ceux dont l'odeur est perçue aux plus hautes dilutions (ici, trois constituants présentant des notes respectivement citron, brûlé/soufré et typiquement encens). Cette approche montre toutefois certaines limites et doit simplement être considérée comme une aide à la reformulation d'un mélange d'odorants.

identifiés par cette approche : le (–)-limonène et la (±)-carvone, responsables respectivement des notes citronnées et menthées. Leur identification définitive a nécessité d'être confirmée par coinjection d'échantillons de référence. En revanche, aucune des cinq autres odeurs n'a pu être initialement attribuée à un constituant précis, par manque de candidats proposés par la spectrométrie de masse ou de substances de référence pour la confirmation des hypothèses éventuelles. Il est apparu qu'une des zones odorantes perçues à haute dilution était décrite par tous les panélistes comme « *typiquement encens/vieille église* ». Nous avons alors entrepris de caractériser le composé responsable de cette odeur dans l'olfactogramme. Pour ce faire, nous avons réalisé une séparation approfondie de l'échantillon d'huile essentielle : le lot de 3 kg a tout d'abord été distillé sous pression réduite, et l'étude par CPG-O des différentes fractions nous a indiqué que l'odorant caractéristique inconnu était contenu dans le culot de distillation. Ce résidu a alors été soumis à une extraction liquide-liquide avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium afin d'en soutirer les constituants acides (régénérés ensuite par acidification puis extraction). Comme le laissaient suspecter les travaux préliminaires d'Obermann et de De Rijke [9-10], l'odorant recherché était bien présent dans la portion acide et absent de la partie neutre. L'étude de CPG-O/CPG-SM a montré que les constituants auxquels on pouvait attribuer l'odeur typique de l'encens étaient une paire de composés éluant près de l'acide dodécanoïque. Ils présentaient des spectres de masse analogues évoquant des constituants linéaires, mais ne purent pas être identifiés par comparaison avec nos bibliothèques de spectres de masse qui ne contenaient aucun spectre similaire. Cet extrait acide a alors été fractionné davantage par plusieurs chromatographies sur colonne de silice, puis de silice imprégnée de nitrate d'argent, et finalement par CLHP-UV. Un aspect technique est à souligner ici : dans toutes ces séparations, l'évaluation olfactive directe des fractions chromatographiques s'est avérée être le moyen le plus efficace de localiser ces composés odorants. En effet, leurs analyses par CCM, CPG-SM ou CLHP n'étaient pas particulièrement utiles, car aucun des systèmes de détection associés n'était suffisamment sensible en comparaison avec le nez humain. Enfin, après évaporation des fractions odorantes ainsi sélectionnées, environ 1 mg d'un mélange des deux odorants inconnus a pu être obtenu. Nous avons alors entrepris de déterminer leurs structures par des expériences de RMN du proton et du carbone-13 mono- et bidimensionnelles, qui ont suggéré que le composant principal de ce mélange était probablement l'acide 2-octylcyclopropylcarboxylique. Cette structure était cohérente avec l'existence de deux isomères (*cis* et *trans*) qui pouvaient expliquer la présence de deux pics proches montrant des spectres de masse similaires dans le chromatogramme.

Pour confirmer cette hypothèse structurale, attribuer chaque pic à son isomère correspondant et caractériser leurs propriétés olfactives individuelles, nous avons synthétisé chacun de ces composés. Les échantillons synthétiques ont montré des temps de rétention et des spectres de masse similaires, et nous avons constaté que l'isomère naturel principal possédait la stéréochimie *trans* et présentait des données de RMN similaires à son homologue synthétique. En outre, ces deux isomères étaient des odorants extrêmement puissants et leur évaluation olfactive par CPG-O a permis de confirmer sans ambiguïté qu'ils étaient les principaux contributeurs de la zone odorante caractéristique dans l'olfactogramme de l'échantillon naturel. Ces deux acides étant chiraux, nous

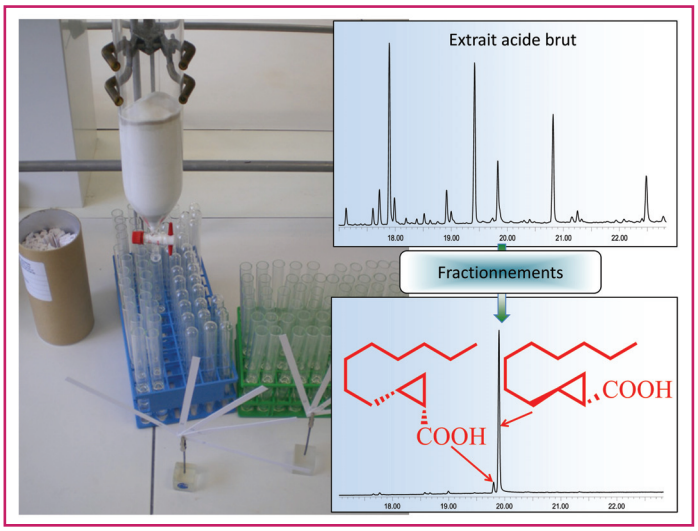

Figure 7 - **Fractionnement de l'extrait acide de l'huile essentielle d'encens**. Le repérage des fractions contenant les odorants d'intérêt est guidé par l'évaluation olfactive des mouillettes trempées dans les différents tubes et reniflées après évaporation de l'éluant. Les structures des acides (+)-*cis*- et (+)-*trans*-olibanique sont représentées à côté de leurs signaux respectifs dans le chromatogramme.

avons également réalisé la synthèse énantiosélective de chacun de leurs énantiomères, dont nous avons confirmé les configurations absolues par dichroïsme circulaire. Nous avons ainsi pu étudier leur distribution dans différents lots d'huile essentielle d'encens qui ont été sélectionnés pour couvrir une large diversité de provenances, d'espèces botaniques et de compositions chimiques (incluant les chémotypes à monoterpènes et acétate de *n*-octyle). Dans les douze lots analysés par CPG-SM sur phase chirale, les isomères (1*S*, 2*R*)-(+)-*cis* et (1*S*, 2*S*)-(+)-*trans* ont été systématiquement identifiés et leur quantification a démontré que leur teneur dans l'huile essentielle variait de quelques ppm à 0,07 %. Du fait de leur présence systématique et apparemment exclusive dans l'encens, nous avons choisi de les baptiser acides *cis*- et *trans*-olibaniques [17].

À notre connaissance, ces deux acides n'ont jamais été identifiés auparavant dans la nature. Par contre, quelques autres homologues naturels ont été décrits : les acides 2-pentylcyclopropylcarboxyliques ont été identifiés dans l'huile essentielle de *Mentha gracilis* Sole [18] et de patchouli [19]. De même, l'acide *cis*-2-heptylcyclopropylcarboxylique a été identifié dans un résidu de distillation d'orange [20], et décrit comme un odorant puissant à odeur « fleurie, oliban ».

Signalons pour finir que l'acide 2-méthylundécanoïque (Mystikal®) a été breveté en 2010 par la société Givaudan [21]. Dans un ouvrage de référence récent, ce composé a été décrit comme « *le seul odorant synthétique présentant l'odeur de l'encens* » [5]. L'examen de sa structure montre qu'il peut être considéré comme un seco-analogue des acides olibaniques et cette proximité structurale explique probablement leurs propriétés olfactives apparentées.

En conclusion, ce travail démontre que les matières premières aromatiques naturelles restent des objets d'études passionnants pour les chimistes. Beaucoup d'entre elles renferment de nombreuses molécules odorantes encore inconnues, du fait de la richesse de leur composition et surtout de la complexité du système olfactif humain. De nombreuses découvertes attendent donc les chercheurs qui

s'aventureront à déchiffrer cette relation intime et presque charnelle qui nous lie aux parfums naturels.

L'auteur remercie Lydia Ziegler (Société Robertet, Grasse) et Elisabeth Campana (Société Albert Vieille, Vallauris) pour avoir eu la gentillesse de partager certaines photographies, ainsi que Céline Cerutti, Élise Carenini et Georges Ferrando (Société Albert Vieille), Mohamed Mehiri (ICN) et Patrizia Rubiolo, Cecilia Cagliero et Carlo Bicchi (Université de Turin) pour leur implication dans ce travail de recherche.

Notes et références

[1] La question du nombre de constituants d'un mélange complexe n'a de sens que si on précise leur teneur minimale. Ainsi, une huile essentielle « standard » renfermera typiquement un petit nombre (de un à cinq environ) de constituants présents à plus de 10 %, souvent plus (une ou deux dizaines) de composants contenus entre 1 et 10 %, et une multitude de constituants dont la teneur est comprise entre 0,1 et 1 %. Les odorants d'impact les plus importants appartiennent assez souvent à cette dernière catégorie, et se trouvent parfois même parmi les constituants inférieurs à 0,1 %. Bien évidemment, plus la teneur d'un constituant est faible et plus son identification sera difficile.

[2] Des travaux récents ont montré que l'odorat serait capable de distinguer jusqu'à mille milliards de nuances olfactives (Bushdid C., Magnasco M.O., Vosshall L.B., Keller A., Humans can discriminate more than 1 trillion olfactory stimuli, *Science*, **2014**, *343*, p. 1370).

[3] Clery R., High-impact odorants in essential oils, *Flavour Fragr. J.*, **2010**, *25*, p. 117.

[4] Il convient ici de ne pas faire de confusion avec le terme général « encens », qui désigne les bâtonnets et cônes à brûler, et qui ne renferment quasiment jamais d'oliban.

[5] Ohloff G., Pickenhagen W., Kraft P., Essential oils, dans *Scent And Chemistry - The Molecular World of Odors*, Wiley VCH & Verlag Helv. Chim. Acta, **2012**.

[6] Hamm S., Lesellier E., Bleton J., Tchapla A., Optimization of headspace solid phase microextraction for gas chromatography/mass spectrometry analysis of widely different volatility and polarity terpenoids in olibanum, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *1018*, p. 73.

[7] La famille de substances naturelles volatiles la plus importante est celle des terpènes et terpénoïdes. Les terpènes sont des hydrocarbures provenant du couplage d'unités isopréniques en C_5, ce qui explique que leur nombre de carbones est un multiple de cinq. On connait ainsi les monoterpènes à dix carbones, les sesquiterpènes (C_{15}), les diterpènes (C_{20}), les triterpènes (C_{30}), etc. Les terpénoïdes sont quant à eux des terpènes fonctionnalisés (alcools, cétones, esters…). Pour des raisons de volatilité, seuls les dérivés terpéniques ayant un nombre de carbones inférieur à vingt ont une réelle importance comme composés odorants.

[8] Peyron L., Acchiardi J., Bignotti D., Pellerin P., Comparaison des extraits odorants d'encens obtenus par des technologies diverses à partir de gommes d'origines géographiques différentes, *Proceedings of the 8th Int. Congr. Essent. Oils*, **1980**, Cannes-Grasse.

[9] Obermann H., Les acides monoterpéniques comme oligo-éléments dans l'essence d'oliban, *Dragoco Rep.*, **1978**, p. 55.

[10] De Rijke D., Traas P.C., Ter Heide R., Boelens H., Takken H.J., Acidic components in essential oils of costus root, patchouli and olibanum, *Phytochemistry*, **1978**, *17*, p. 1664.

[11] Hasegawa T., Kikuchi A., Saitoh H., Yamada H., Structure and properties of constituents in hexane extract of frankincense, *J. Essent. Oil Res.*, **2012**, *24*, p. 593.

[12] Niebler J., Buttner A., Identification of odorants in frankincense (*Boswellia sacra* Flueck.) by aroma extract dilution analysis and two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry, *Phytochemistry*, **2015**, *109*, p. 66.

[13] Niebler J., Zhuravlova K., Minceva M., Buettner A., Fragrant sesquiterpene ketones as trace constituents in frankincense volatile oil of *Boswellia sacra*, *J. Nat. Prod.*, **2016**, *79*, p. 1160.

[14] Wood C., Siebert T.E., Parker M., Capone D.L., Elsey G.M., Pollnitz A.P., Eggers M., Meier M., Vossing T., Widder S., Krammer G., Sefton M.A., Herderich M.J., From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound, *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, *56*, p. 3738.

[15] Lorsque l'odeur d'un mélange est évaluée, ses différents composants s'évaporent à une vitesse dépendant de leur volatilité. Les constituants les plus légers sont perçus au début de l'olfaction, puis cèdent rapidement la place à ceux de volatilité moyenne. Finalement, les odorants les plus lourds laissent une odeur plus ou moins persistante sur le support. Les parfumeurs connaissent bien ce phénomène et nomment respectivement ces différentes facettes les notes de tête, de cœur et de fond.

[16] Baldovini N., Filippi J.-J., Odor impact constituents of some natural fragrant raw materials, dans *Springer Handbook of Odor*, A. Buettner (ed.), Springer, **2017**, p. 39.

[17] L'intégralité de ce travail a été publiée dans l'article suivant : Cerutti-Delasalle C., Mehiri M., Cagliero C., Rubiolo P., Bicchi C., Meierhenrich U.J., Baldovini N., The (+)-*cis*- and (+)-*trans*-olibanic acids: key odorants of frankincense, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 13719.

[18] Tsuneya T., Ishihara M., Takatori H., Yoshida F., Yamagishi K., Ikenishi T., Acidic components in Scotch spearmint oil (*Mentha gracilis* Sole), *J. Essent. Oil Res.*, **1998**, *10*, p. 507.

[19] Chappell R.L., Fragrance materials containing cis-2-n-pentyl cyclopropane-1-carboxylic acid, Brevet US 3926860, **1975**.

[20] Widder S., Looft J., Van Der Kolk A., Voessing T., Pickenhagen W., Kohlenberg B., 2-heptylcyclopropyl-1-carboxylic acid, Brevet DE 10254265A1, **2004**.

[21] Bachmann J.-P., α-Branched alkenoic acids and the use of α-branched alkanoic and alkenoic acids as a fragrance, Brevet WO 2010063133A1, **2010**.

Nicolas Baldovini
est maître de conférences à l'Institut de Chimie de Nice*.

* Institut de Chimie de Nice, Université de Nice Sophia-Antipolis, CNRS UMR 7272, Parc Valrose, F-06108 Nice.
Courriel : nicolas.baldovini@unice.fr

Suivez les actus de la SCF, du RJ-SCF et de la Chimie

Facebook Société Chimique de France

Twitter @reseauSCF

Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

Twitter @RJ_SCF