

FABRICANTS D'EXTRAITS ANTIOXYDANTS DE ROMARIN

| Société | Noms commerciaux |
|------------------------------------|---|
| ABCO Laboratories, Inc USA | Rosemary extract |
| Aromatic | Rosemary CO2 extracts |
| Changsha Organic Herb Inc. China | Rosemary Leaf Extract |
| CHR Hansen | Biopherol |
| Creation herbal | Rosemary oil extracts |
| Danisco, Denmark | Rosemary CO2 extracts, PFIC02 |
| Draco Natural Products, Inc. USA | Draco's rosemary extract |
| Dr. Marcus GmbH | Rosemanox |
| Euro Ingredients (Hamburg) | Rosemary Extract CA and RA |
| Evesa Extractos vegetales SA Spain | Bordantix powder & liquid |
| Flavex Naturextract Germany | Rosemary antioxidant CO2 extracts |
| Food Ingredient Solutions, LLC USA | |
| Gadea asesores / Mansather | Aroman |
| Guangzhou Herbs-Ex Inc CHINA | Rosemary extracts 25, 50 et 60% carnosic acid |
| Hauser Food Boulder USA | Stabil Enhance |
| Hausmann Aromatic SA Spain | RMR Extra base |
| Herbalife Inc. USA | Rose-Ox |
| Herbspain S.L. | Rosemary extract |
| Jan Dekker Int (Netherlands) | Phytrox |
| Kalsec Inc USA | Herbalox |

| Société | Noms commerciaux |
|---|--|
| Kemin Americas, Inc. | Fortium R20 |
| Kinsy SL Spain | Rosantox |
| Lionel Hitchin Ltd | Rosemary SOR |
| Mansather Spain | Aroman |
| Naarden | O.R. Rosmarino |
| Naturex (Avignon) | Oxyless |
| Novel Ingredients Services, LLC USA | Rosemary extracts |
| Nutrafur (Spain) | Rosemary extracts CA and RO |
| Nutrilo GmbH | RM-B, Bromix, Ceromix |
| OM Ingredients Co USA | Flavor guard I |
| PL Thomas & Company USA | Rosemary extracts |
| Quest USA | Vegetox |
| Redstar (Guizhou Province CHINA) | ORS 3 to 60% carnosic acid WRS 3 to 10% rosmarinic acid |
| Robertet (Grasse) | Herbor |
| Salvona technologies, Inc. USA | Nano Sal |
| Shaanxi Zenith I/E Co., Ltd. China | Rosemary antioxidant |
| SKW Chemicals Inc. USA | Stabex |
| Tianjin Jianfeng Natural Product R&D Co.China | Rosemary extract |
| UOP | Pristene RO, RW and R20 |

L'Acide Carnosique:

§ - Son isolement à partir des extraits.

§ - Son dosage.

§ - Son intérêt en cosmétique.

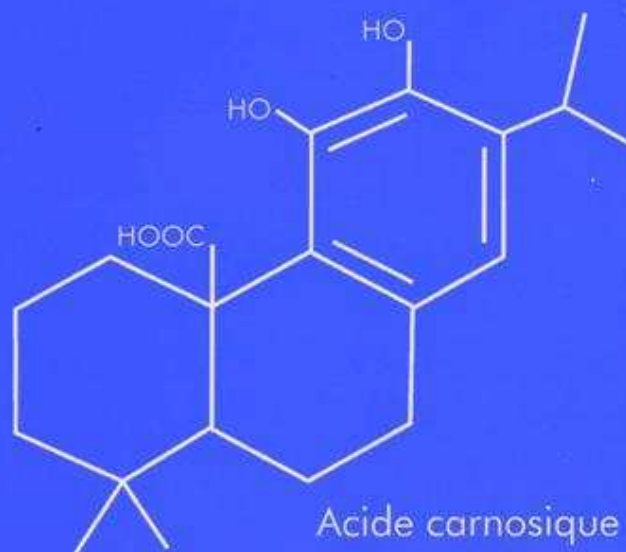
Claude Monin vient de vous présenter les méthodes d'obtention des « extraits de romarin » et leurs propriétés.

Nous allons maintenant nous intéresser à une des molécules présente dans ces extraits: L'Acide Carnosique.

Cette molécule est à elle seule responsable de de 90 % de l'activité antioxydante de ces extraits. *Xenobotica* (22(2)):257-268.

L'Acide Carnosique a été découvert en 1962 par Linde

Formule brute: $C_{20}H_{28}O_4$ P.M.: 332,43



1- Son Isolement:

Pour isoler une molécule on part toujours d'un extrait le plus riche en celle-ci et le moins complexe possible. On va donc utiliser un solvant le plus sélectif possible vis-à-vis de cette molécule. Ce solvant « idéal » est le CO₂ à l'état supercritique (Le CO₂ soumis à une pression supérieure à 73 bars et à une température supérieure à 31 °C se trouve alors à l'état supercritique, état où il possède des propriétés dissolvantes importantes et variables suivant les couples pression/température et les co-solvants utilisés). Nous allons l'utiliser à une pression élevée (300 à 350 bars) et une température proche de sa température critique (35 à 40 °C) pour avoir une densité élevée (donc un pouvoir dissolvant important) et utilisé de l'éthanol comme co-solvant (ou modificateur de polarité) pour le rendre plus polaire donc plus « solubilisant » vis-à-vis de l'acide carnosique.

Avec ces paramètres d'extraction nous obtenons, à partir d'un végétal séché et cryobroyé, avec un rendement de 4 à 5 % un extrait composé d'une partie aromatique (huile essentielle), de la fraction antioxydante et de quelques cires, pigments,...

Cet extrait renferme minimum 20 % d'acide carnosique.

Nous allons raffiner cet extrait en le fractionnant par distillation moléculaire afin de séparer la partie aromatique et les cires de la « fraction antioxydante ».

Cette fraction antioxydante va être dissoute dans un dissolvant volatil polaire et cette dissolution lavée avec une solution aqueuse de potasse à 2 % afin d'isoler sous forme de sels de potassium l'acide carnosique.

La phase aqueuse dans laquelle est dissoute le carnosate de potassium est séparée puis acidifiée par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à PH=1, le carnosate de potassium libère alors l'acide carnosique.

Nous allons extraire l'acide carnosique de cette solution aqueuse acidifiée à l'aide d'un solvant, séparer la couche organique de la phase aqueuse, la décolorer au noir animal puis évaporer ce solvant. On obtient alors l'acide carnosique sous forme de cristaux que l'on peut recristalliser dans le cyclohexane pour en augmenter le degré de pureté.

On obtient ainsi de l'acide carnosique titrant plus de 90 %. D'autres procédés existent, en général brevetés notamment par Nestlé, Vivita, Norac,...

Ils utilisent souvent l'extraction par le CO₂ SC à très haute pression (500 bars) et avec deux séparateurs, une première séparation à 120 bars pour obtenir la fraction antioxydante et une seconde en dessous de 50 bars pour obtenir la fraction huile essentielle. On peut aussi enlever par extraction au CO₂ SC la fraction HE à basse pression (120 bars) et utiliser le résidu pour une extraction solvant et récupérer l'acide carnosique en jouant sur le PH ou en passant sur des fixateurs type polyamides.

2 – Importance d'une méthode de dosage:

Il est indispensable chaque fois qu'il s'agit d'isoler un constituant d'un mélange complexe de maîtriser une méthode de dosage de celui ci, ici l'acide carnosique, à fin de:

- Sélectionner une matière première riche en acide carnosique.
- Contrôler sa bonne extraction et sa non dégradation (notamment en carnosol) durant les étapes de séchage, broyage, extraction et purification.
- Suivre sa disparition (son action) dans les milieux qu'il doit protéger.

Nous n'allons pas nous attarder ici sur le protocole de cette méthode analytique. Ce dosage se fait par HPLC avec une colonne Spherisorb et un détecteur UV à barrette d'iode.

La méthode utiliser pour la quantification est l'étalonnage interne aussi est il très important de disposer d'un étalon valable (c'est-à-dire de titre sur et voisin de 100 %).

Attention donc:

- à sa conservation à l'abri de la lumière et au froid.
- cet étalon s'utilise en solution, l'utiliser rapidement après dissolution car en solution l'acide carnosique se transforme très vite en carnosol ce qui fausse son dosage.

Permettez moi de vous signaler que la faculté de Pharmacie de Monastir dispose d'un laboratoire qui maitrise cette technique de dosage.

3 – Intérêts en cosmétique:

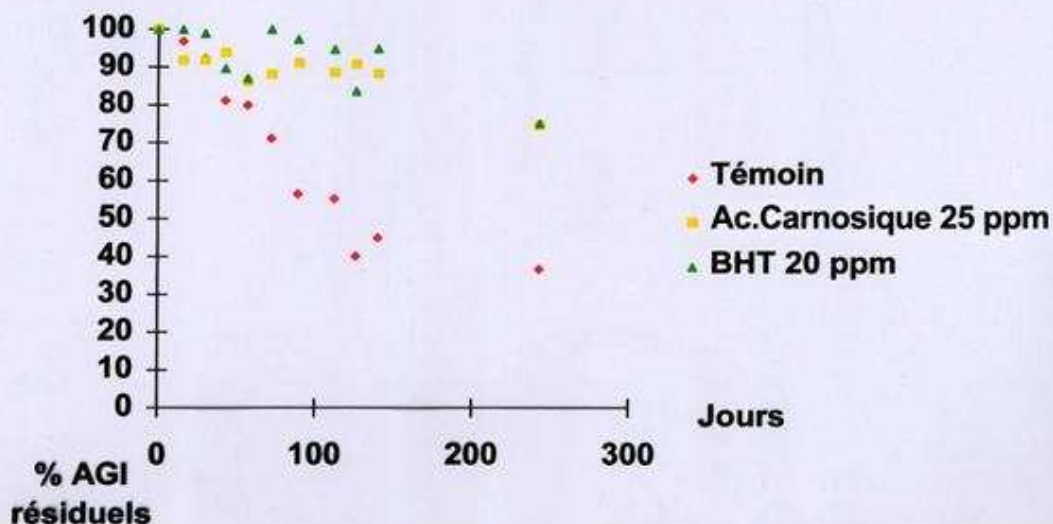
Nous ne nous attarderons pas sur l'action capteur de radicaux libres bien connu, donc agent anti - vieillissement de cet acide polyphénoliques mais sur deux autres propriétés:

- sa capacité à protéger les acides gras insaturés de l'oxydation.
- son efficacité à empêcher la dégradation des colorants caroténoïdes.

CAL

A CULTOR COMPANY

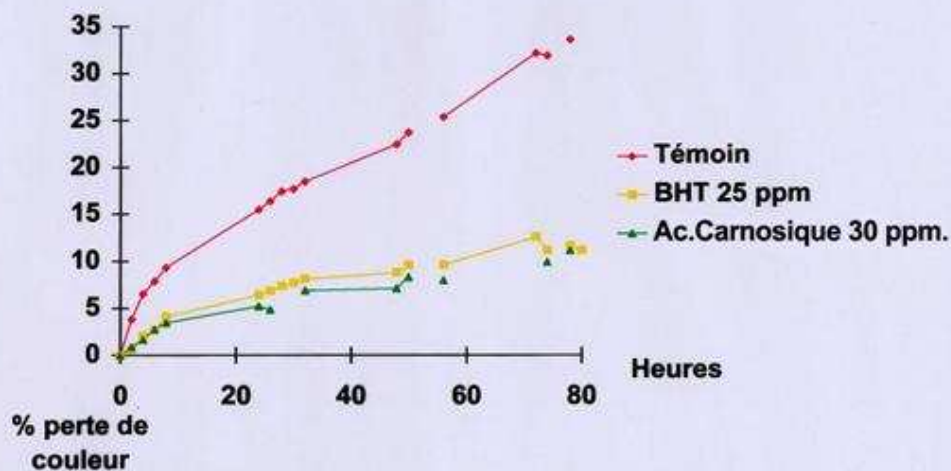
Efficacité antioxydante de l'acide carnosique et du BHT vis à vis des acides gras insaturés (AGI) d'un produit extrudé conservé à 40°C pendant 8 mois



CAL

A CULTOR COMPANY

Photoprotection du paprika par antioxygènes



Pourquoi utiliser l'acide carnosique plutôt que des extraits bruts de romarin:

- Pour faciliter le dosage en principe actif dans le milieu d'utilisation (crèmes, gel,..).
- Pour mieux contrôler la toxicité des métabolites résultant de l'action de destruction des radicaux libres.
- Pour éviter toutes interférences d'action entre les différentes molécules présentes dans un extrait de romarin (par exemple pro et anti oxydantes).
- Pour incorporer des quantités plus faibles d'anti-oxydant dans le milieu à protéger.

Par contre l'extrait total associera lui d'autres propriétés: antibactériennes, antimicrobiennes,... à ce pouvoir antioxydant

Je ne saurais conclure sans vous signaler la thèse soutenue à l'Université de TUNIS El Manar en 2006 par Fatma Bannour Ben Salem:

« Etude de la variabilité écologique, génétique et chimique de *Rosmarinus Officinalis* L. »

Vous y trouverez beaucoup d'informations et de réponses à vos questions, ainsi que dans la publication « **Activité antioxydante des romarins et perspectives d'utilisation** ».

(F.Bannour, P.Pellerin, R.Chemli; Ann.Fals.Exp.Chim.N° 962 – pp.87-96).

Nous vous remercions pour votre attention



patrick.pellerin@wanadoo.fr



claudemonin@online.fr

