

## NOTE SUR L'ESSENCE DE MANDARINE

R. SCHWOB \*

Dans l'industrie et le commerce des produits aromatiques, on fait généralement une distinction entre l'essence de mandarine et l'essence de tangerine, bien que cette distinction ne soit pas uniquement fondée sur des caractères botaniques. En effet, on tient peu compte des variétés traitées, et le « distinguo » est plutôt dû au fait que la provenance et les moyens de fabrication employés sont différents.

Traditionnellement, *l'essence de mandarine* vient d'Italie, plus précisément de Sicile, et un peu de Calabre. On y traite les fruits des diverses appellations locales de la mandarine Commune, généralement, pour des raisons technologiques, avant maturité.

*L'essence de tangerine*, par contre, provient des U.S.A., particulièrement de Floride, où on traite également diverses variétés, mais surtout la Tangerine Dancy très abondante dans cet Etat. Les moyens d'extraction ne sont pas les mêmes qu'en Italie et sont souvent assez brutaux.

Les autres producteurs qui sont arrivés par la suite sur le marché se sont plus ou moins alignés sur ces deux qualités commerciales. Ainsi le Brésil produit-il aussi bien une essence de mandarine qu'une essence de tangerine, sans que l'on sache très bien quelles sont les variétés employées. Le manque de précision ne concerne pas seulement la matière première, mais également les manipulations diverses auxquelles sont soumis les produits, sans parler des falsifications qui sont assez courantes pour certaines essences. Aussi faut-il accueillir avec une certaine circonspection la terminologie et les chiffres qui sont quelquefois fournis pour ces deux types d'huiles essentielles et qui sont surtout d'ordre commercial.

Sans représenter un marché aussi considérable que celui des autres essences d'agrumes (citron, bergamote ou orange) l'essence de mandarine n'en est pas moins un produit classique. Elle est employée en parfumerie, où sa note fine à l'arôme délicat la fait entrer dans un certain nombre de compositions de parfums ou d'eaux de Cologne de luxe, ainsi qu'en alimentation où certains types conviennent mieux, soit à l'utilisation en

---

\* Directeur technique pour la Chimie et l'Industrie. Institut Français de Recherches Fruitières, Paris.

confiserie soit à la préparation des boissons et sodas. C'est ainsi que l'exportation d'essence de mandarine d'Italie représente environ 40 tonnes, les principaux acheteurs étant, traditionnellement, la France, la Grande-Bretagne et les U.S.A.

Le prix de l'essence de mandarine d'Italie est actuellement fixé à 6 000 - 8 500 liras italiennes le kg selon la qualité. L'essence de mandarine d'Espagne est cotée, à Londres, à 55 shillings la livre anglaise.

TABLEAU I  
Exportations d'essence de mandarine d'Italie \*

ANNÉE	EXPORTATIONS	
	Tonnage	Milliers de Lires
1955	29 500	229 731
1956	29 600	217 353
1957	32 500	265 673
1958	38 300	301 587
1959	36 400	223 446
1960	67 800	308 765

\* d'après *Essenze Derivati Agrumari*, (Palerme) Jan. — Mar. 1961, et *Statistica del Commercio con l'Estero*.

L'essence de petitgrain mandarinier est extraite par distillation à la vapeur des feuilles et rameaux de mandarinier. Sa production n'est pas régulière car l'extraction s'effectue, en principe, à partir des déchets de la taille des arbres. Bien que les tonnages mis sur le marché soient limités, il n'en reste pas moins que c'est un produit très intéressant du fait de sa note olfactive très particulière, qui la fait employer dans les compositions de parfumerie fine. Cette essence est produite surtout en Italie méridionale, mais également en Espagne et en Algérie.

#### Composition chimique

Jusqu'à ces dernières années, la composition chimique de l'essence de mandarine était à peu près inconnue. Seuls avaient été caractérisés le limonène [2], présent dans toutes les essences d'agrumes et qui représentait 94 % du total des constituants, et le méthylantranilate de méthyle [9] dont la proportion est inférieure à 1 %, bien qu'il soit important au

point de vue olfactif et qu'il confère à l'essence sa fluorescence bleue caractéristique.

NELSON [7] avait étudié la composition de l'essence de Tangerine Dancy où, à côté du limonène, il avait séparé des aldéhydes (octylique, décylrique, citral ?) des alcools (linalol, citronello ?), des esters non caractérisés et du cadinène (?). Par contre il notait l'absence du méthylantranilate de méthyle liée au fait que l'essence de Tangerine Dancy ne présente pas de fluorescence bleue. Il avait étudié le corps cristallisé qui se dépose au froid dans l'essence de tangerine, la tangeretine, à laquelle GOLDSWORTHY et ROBINSON [3] avaient attribué la formule de la 3,5,6,7,4' pentaméthoxyflavone sous laquelle elle a été longtemps décrite, mais qu'ils ont récemment caractérisée [5] comme étant la 5,6,7,8,4' pentaméthoxyflavone, ce qui la rend identique à la ponkanétine isolée de *Citrus poonensis* [6].

Il a fallu attendre le développement récent des moyens de recherches modernes, en particulier la chromatographie et la spectrographie, pour que l'étude de l'essence de mandarine soit reprise avec succès par les chercheurs de la Station de Reggio de Calabre, LA FACE [4], RIGANESIS et CALVARANO [1,8]. Sans entrer dans le détail des importants travaux analytiques réalisés, disons que les corps actuellement connus sont les suivants :

Terpènes : d-limonène,  $\alpha$  et  $\beta$  pinène, camphène,  $\gamma$  phellandrène, p-cymène et vraisemblablement [10] terpinène.

Aldéhydes : octanal, nonanal, decanal, dodecanal, citral, citronellal.

Alcools : linalol, terpinéol, nérol.

Esters : acétates de linalyle, de terpényle, N-méthylantranilate de méthyle.

Flavone : tangeretine.

L'essence de *petitgrain mandarinier*, extraite par distillation, est caractérisée par le fait qu'elle contient de 50 à 72 % de méthylantranilate de méthyle. NAVES [11] a également trouvé de l'antranilate de méthyle (1 %), des terpènes ( $\alpha$  pinène, limonène, dipentène, p-cymène, camphène ?) et des alcools (géraniol, linalol) en partie estérifiés.

### Constantes physico-chimiques

Les constantes physico-chimiques de l'essence de mandarine sont assez rarement données, et comme cela arrive souvent, ne sont pas exactement identiques d'un auteur à l'autre. Nous avons relevé dans le TABLEAU II les constantes publiées par les organismes professionnels et celles figu-

rant dans les principaux traités spécialisés. Nous avons estimé qu'il était intéressant, à titre de comparaison, d'y faire figurer également les caractéristiques de l'essence de tangerine. Le tableau fait surtout mention des chiffres relatifs aux constantes physiques, très peu de dosages chimiques y étant reproduits.

Malgré les divergences qui apparaissent dans les chiffres, il est à souligner que le pouvoir rotatoire distingue toujours nettement les deux types commerciaux d'essence. Même dans les normes américaines, qui sont les plus larges, il n'y a pas de confusion entre les zones admises, la mandarine ayant toujours un pouvoir rotatoire nettement plus faible que celui de la tangerine.

TABLEAU II  
Constantes physico-chimiques  
des essences de mandarine et tangerine

DÉNOMINATION	20 a d	20 d 4	20 n d	I.E.	ESTERS %	ALDÉHYDES %
Mandarine (1)	+ 68°	(20/20) 0,850	1,4740	—	—	—
	+ 75°	0,855	1,4770	—	—	—
Mandarine (2)	+ 63°	(25/25) 0,847	1,4737	—	—	0,4
	+ 87°	0,853	1,4770	—	—	0,8
Mandarine Italie (3)	+ 65°	(15/15) 0,854	1,475	5	—	—
	+ 75°	0,859	1,478	11	—	—
Mandarine Italie (4)	+ 69°36'	(15/15) 0,855	1,4750	7,5	—	—
	+ 73°15'	0,857	1,4759	8,8	—	—
Tangerine (2)	+ 88°	(25/25) 0,844	1,4731	—	—	0,8
	+ 96°	0,854	1,4752	—	—	1,9
Tangerine Floride (4)	+ 90°40'	0,850	1,4732	—	—	0,8
	+ 93°30'	0,856	1,4750	—	—	1,7
Tangerine Brésil (4)	+ 94°40'	0,852	1 4740	—	—	—
	+ 96°10'	0,853	1,4748	—	—	—

(1) Constantes Analytiques des Huiles Essentielles. — Syndicat National, France.

(2) Essential Oil Association. — USA.

(3) Die ätherischen öle — Ed. 1959 (Treibs) — GILDEMEISTER & HOFFMANN.

(4) The Essential Oils. — Ed. 1949 — E. GUENTHER.

### Comparaison entre la mandarine Commune et la mandarine Carvalhal \*

Nous donnons dans le TABLEAU III l'analyse de 5 échantillons d'essence de *mandarine Commune* extraits au cours de la même campagne et provenant de plusieurs régions du Maroc. Les fruits ayant fourni ces essences étaient mûrs, à l'exception de ceux de Marrakech qui étaient tournants.

Dans le TABLEAU IV figurent les chiffres analytiques de 5 échantillons d'essence de *mandarine Carvalhal*, provenant tous d'Aïn-Taoujdat (Maroc), extraits au même stade de maturité (mûrs) lors de différentes années.

Toutes les huiles essentielles étudiées sont des échantillons expérimentaux préparés à l'Institut national de la recherche agronomique du Maroc (Station centrale de recherches agrumicoles). L'expression a été faite à froid et sans eau, en employant la machine IFAC à poste unique, la séparation étant effectuée par décantation ou centrifugation.

Ces essences, limpides et mobiles, laissent déposer, à froid, des cristaux de tangerétine assez abondants. Elles sont de couleur jaune clair brillant à jaune d'or pour la Commune, et jaune orangé à orangé pour la Carvalhal. Il est intéressant de noter que l'une et l'autre présentent, en lumière de Wood, une fluorescence bleue plus ou moins intense.

Dans la mesure où l'on peut faire des comparaisons, il est aisé de faire les constatations suivantes :

1. Les *pouvoirs rotatoires* sont nettement différents, inférieurs à  $80^\circ$  pour la mandarine Commune, supérieurs à  $90^\circ$  pour la mandarine Carvalhal.

2. La *densité* a tendance à être plus élevée pour la variété Carvalhal que pour la variété Commune, bien qu'il n'y ait pas de différences inter-prétables.

3. L'*indice de réfraction* est également plus élevé pour la Carvalhal que pour la Commune (mais d'une façon plus constante).

4. En ce qui concerne les *aldéhydes*, exprimés en aldéhyde décyclique %, les chiffres sont constants et inférieurs à 1 % pour la variété Commune.

---

\* La mandarine Carvalhal et la mandarine Commune sont les deux seules mandarines du Bassin méditerranéen ; les deux autres variétés connues (« Sanguigno » en Italie et « Mandalina » au Liban) étant des tangerines. La mandarine Carvalhal, uniquement cultivée au Portugal, offre quelques points de ressemblance (forme de la feuille, forme des glandes à essence de l'écorce) avec la mandarine Commune, mais s'en distingue nettement par le reste de ses caractéristiques pomologiques. C'est une variété d'excellente qualité commerciale (d'après H. CHAPOT).

ne. Pour la variété Carvalhal, au contraire, les chiffres varient du simple au double d'un échantillon à l'autre sans qu'il soit possible de l'expliquer.

5. Les teneurs en *esters et alcools libres totaux* sont assez variables, ainsi que cela arrive souvent. Leur somme est cependant plus constante, et on peut noter qu'elle est, en général, supérieure à 5 % dans la Carvalhal, et souvent inférieure à ce chiffre pour la Commune.

### Conclusion

La mandarine Carvalhal est plus riche en « corps oxygénés » que la mandarine Commune, or ces corps sont des plus intéressants du point de vue olfactif (esters, alcools, aldéhydes). Il peut donc sembler paradoxal que le pouvoir rotatoire soit plus élevé, car, dans de nombreux cas, cela dénote un plus grand pourcentage de carbures terpéniques. On peut en conclure que la mandarine Carvalhal, bien que contenant moins d'hydrocarbures, possède un plus fort pourcentage de corps fortement dextrogyres.

Il apparaît que la mandarine Carvalhal se distingue assez nettement de la mandarine Commune. D'autre part, si par certains caractères elle se rapproche de l'essence de tangerine type Dancy, elle ne peut être, cependant, assimilée à ce groupe.

La mandarine Carvalhal présente donc des constantes qui semblent lui être caractéristiques et qui la placeraient un peu comme intermédiaire entre les mandarines et les tangerines. Cette question sera reprise ultérieurement dans un travail plus général sur la composition chimique des différentes variétés de cette espèce botanique dont nous poursuivons l'étude.

TABLEAU III

## Essence de Mandarine Commune du Maroc

PROVENANCE	20 α d	20 d 4	20 n d	I.A.	I.E.	ALDÉHYDES %	E ESTERS %	A ALCOOLS %	E + A %
Aïn-Taoujdat	+ 76°89	0,8438	1,4745	0,46	6,15	0,80	2,15	2,05	4,20
Aïn-Taoujdat	+ 76°96	0,8485	1,4745	1,10	8,65	0,90	3,05	1,85	4,90
Marrakech	+ 79°49	0,8515	1,4750	0,70	4,90	0,85	1,70	1,90	3,60
Sidi-Slimane	+ 76°77	0,8487	1,4747	0,50	6,49	0,85	2,27	1,20	3,47
Rabat	+ 73°29	0,8585	1,4753	0,66	8,90	0,90	3,10	1,10	4,20

TABLEAU IV

## Essence de Mandarine Carvalhal du Maroc

PROVENANCE	20 α d	20 d 4	20 n d	I.A.	I.E.	ALDÉHYDES %	E ESTERS %	γ. ALCOOLS %	E + A %
Aïn-Taoujdat	+ 95°08	0,8508	1,4762	0,42	7,71	1,75	2,70	3,50	6,20
»	+ 91°05	0,8558	1,4778	1,51	17,91	1,55	6,26	0,80	7,06
»	+ 94°48	0,8557	1,4758	0,83	14,46	0,70	5,05	0,60	5,65
»	+ 95°30	0,8477	1,4756	0,48	10,08	0,80	3,52	2,20	5,72
»	+ 95°28	0,8505	1,4757	0,42	7,71	1,65	2,70	2,52	5,21

## ملخص

يلاحظ المؤلف عند القيام بتمييز بين جوهر الماندرين وجوهر طانجرين وعلى الاصح من وجهة تجارية. لا من الاسباب النباتية. ولم يكن جوهر الماندرين هو الآخر معروف نوع أصله كما يجب. واسم يعرف الا حديثا وبعد البحوث الفيزيوكيميائية لجوهر الماندرين الايطالي.

ويعطي المؤلف نتائج التجارب المجراة على نماذج جوهر الماندرين العمومي لتأصل من خمس أصول مختلفة بالمغرب ويقارنهم مع جوهر الماندرين، كارفالها، نوع من أصل برتغالي زراعته متفرقة في المغرب.

## RÉSUMÉ

L'auteur note que l'on fait une distinction entre l'essence de mandarine et celle de tangerine, mais plutôt d'un point de vue commercial que pour des raisons botaniques. L'essence de mandarine elle-même n'a jamais été considérée comme provenant d'une variété bien définie.

Ce n'est que tout récemment que les constantes physico-chimiques de l'essence de mandarine d'Italie ont été établies.

L'auteur donne les résultats d'analyse d'échantillons d'essence de mandarine Commune provenant de cinq origines différentes du Maroc et les compare avec ceux de mandarine Carvalhal, variété d'origine portugaise sporadiquement cultivée au Maroc.

## RESUMEN

El autor nota que se hace una distinción entre la esencia de mandarina y la de tangerina, pero más bien bajo un punto de vista comercial que por razones botánicas. La esencia de mandarina, ella misma, nunca se ha considerado procedida de una variedad bien definida.

Sólo recientemente se han establecido las constantes físico-químicas de la esencia de mandarina italiana.

El autor da los resultados de análisis de muestras de esencia de mandarina Común procedente de cinco orígenes diferentes de Marruecos y los compara con los de la mandarina portuguesa Carvalhal, cultivada esporádicamente en Marruecos.



## SUMMARY

The author notes that a distinction is made between the essential oils of mandarin and tangerine, but rather from a commercial point of view than for botanical reasons. Mandarin oil itself has never been considered as extracted from a well defined variety.

It was only recently that the physico-chemical constants of mandarin oil from Italy were established.

The author presents the results of the analysis of «Common» (= Willow leaf) mandarin oil samples from five different locations in Morocco and compares them with those of Carvalhal mandarin, a variety of Portuguese origin sporadically cultivated in Morocco.

## BIBLIOGRAPHIE

1. RIGANESIS, M.D. & M. CALVARANO — 1956. Ricerche cromatografiche e caratterizzazione delle aldeidi nell'essenza di mandarino. — *Essenze Derivati Agrumari*, Reggio-Calabria, **28**, 3, pp. 167-177.
2. GILDEMEISTER, E. & K. STEPHAN — 1897. Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Öle, VI. — *Archiv der Pharmazie*, Berlin, **235**, p. 582.
3. GOLDSWORTHY, L.J. & R. ROBINSON — 1937. A synthesis of Tangeritin. — *Journal of the Chemical Society*, London, **46**, pp. 46-49.
4. LA FACE, F. — 1959. L'état actuel des connaissances sur la constitution des essences d'agrumes. — *Essenze Derivati Agrumari*, Reggio-Calabria, **29**, 3, pp. 90-103.
5. GOLDSWORTHY, L.J. & R. ROBINSON — 1957. A correction respecting the structure of Tangeritin. — *Chemistry and Industry*, London, **47**, 2, p. 47.
6. ICHIKAWA, N. & T. YAMASHITA — 1941. The constitution of « ponkanetin » a new flavanone derivative from the peel of *Citrus poonensis*. — *Hort. Journal of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, **62**, pp. 1006-1010.

7. NELSON, E.K. — 1934. Florida Tangerine oil. — *American Perfumer*, New-York, **29**, pp. 347-348.
8. CALVARANO, M. — 1958. Esame dell'essenza di mandarino mediante cromatografia di partizione in fase vapore. — *Essenze Derivati Agrumari*, Reggio-Calabria, **28**, 3, pp. 107-118.
9. WALBAUM, H. — 1900. Über das Vorkommen von Methylanthranilsäuremethylester in Mandarinenöl. — *Journal für Praktische Chemie*, Leipzig, **62**, p. 135.
10. LIBERTI, A. & G.P. CARTONI — 1958. Cromatografia in fase gassosa degli idrocarburi terpenici. — *La Ricerca Scientifica*, Messina, **28**, p. 1192.
11. NAVES, Y.R. — 1929. Sur l'essence de petit-grain mandarinier. — *Les Parfums de France*, Grasse, **7**, 81, pp. 279-284.